

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO
CONTENDO TRANSPORTADORES METÁLICOS PARA A SEPARAÇÃO DA
MISTURA PROPENO/PROPANO

Liliane Damaris Pollo

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, DSc.

Prof. Alberto Cláudio Habert, PhD.

Prof. Henrique Eisi Toma, DSc.

Prof. Márcio Luis Lyra Paredes, DSc.

Profa. Helen Conceição Ferraz, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
NOVEMBRO DE 2008

POLLO, LILIANE DAMARIS

Síntese e caracterização de membranas de poliuretano contendo transportadores metálicos para a separação da mistura propeno/propano [Rio de Janeiro] 2008

IX, 153 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D. Sc., Engenharia Química, 2008)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Transporte Facilitado de Propeno
2. Sais de Metal de Transição
3. Nanopartículas de prata
4. Poliuretano

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*Dedico esta tese ao meu pai Valdir Pollo (in memoriam) pelo que
sou e pelo exemplo de vida.*

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho de tese não teria sido possível sem o apoio de algumas pessoas, as quais eu gostaria de deixar aqui registrado meus mais sinceros agradecimentos.

Aos meus orientadores Cristiano e Habert por terem me dado todo o apoio, tanto profissional como pessoal, para que eu pudesse superar os obstáculos que surgiram durante a tese. Obrigada por não medirem esforços para que eu tivesse uma boa formação, me ensinando o verdadeiro significado da palavra orientador.

A todos meus colegas do PAM, pela amizade e pelos momentos divertidos que foram fundamentais para superar as dificuldades sempre presentes na vida de um pesquisador. Em especial: à colega e amiga Gabriela Moreira pelas inúmeras discussões técnicas sobre nossas queridas membranas e também pelas discussões filosóficas entre uma permeação e outra; ao meu grande colega e amigo Bob, um exemplo de dedicação e amor ao trabalho, contagiando a todos com o seu bom humor e alegria de viver; à colega Beth pelo incansável apoio e paciência em transmitir seus conhecimentos; às colegas Cris e Mariana por sempre estarem prontas pra ajudar, fazendo fluir o bom andamento do laboratório.

Aos colegas do Nucat, em especial meu grande amigo Anacleto pelo carinho e amizade que foi construída e crescendo a cada análise de TPD.

Aos professores Henrique Toma e Koiti Araki e sua equipe de trabalho por terem me recebido muito bem na USP. Aos colegas do laboratório por terem me proporcionado o excelente convívio e também pelos ensinamentos adquiridos numa área até então pouco conhecida para mim. Agradecimento especial ao pesquisador Vitor Zamarion, exemplo de entusiasmo e dedicação.

Às pessoas com quem morei durante estes quatro anos, por terem contribuído para o meu crescimento pessoal: Gaby e família pela amizade e apoio na minha chegada

ao Rio, serei eternamente grata; às Graces Cecília e Fernanda pela amizade, à querida amiga Analía com suas risadas divertidíssimas e contagiantes, à querida e falante Jô de bem com a vida; à castellana Paola; à Chaline com seu bom humor; às “hermanas” Silvinha e Carol, pelo carinho, amizade, paciência e respeito, características fundamentais para se construir uma verdadeira e grande amizade.

Ao meu querido e guerreiro amigo Gustavo, exemplo de vida e coragem. Mudou a minha maneira de olhar e encarar as dificuldades.

Ao meu querido André, exemplo de ser humano pra mim, minha especial e eterna gratidão. Obrigada pelo seu carinho, apoio e diversos ensinamentos que me fazem hoje uma pessoa melhor. Ter te conhecido fez toda a diferença, tanto na minha vida pessoal como profissional.

À minha família, meu exemplo, meu alicerce. Aos meus queridos pais por não terem medido esforços para que eu pudesse ter as oportunidades. À minha irmã Jane pelo carinho, amor e apoio na vida que escolhi. Ao meu irmão Tiago pelo companheirismo e amor. Ao meu cunhado Daniel pela amizade e ao meu sobrinho Henrique, uma alegria em nossa família.

À Capes e Faperj pela bolsa de estudos.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO
CONTENDO TRANSPORTADORES METÁLICOS PARA A SEPARAÇÃO DA
MISTURA PROPENO/PROPANO

Liliane Damaris Pollo

Novembro/2008

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Cláudio Habert

Programa: Engenharia Química

Na presente tese foram investigadas membranas de poliuretano contendo diferentes sais de metais de transição para o transporte facilitado de propeno. Foram avaliadas as propriedades de transporte das membranas, bem como os efeitos da presença do sal na matriz polimérica. As membranas contendo sais de prata obtiveram melhores resultados, com aumento da seletividade propeno/propano de cinco vezes em relação à membrana sem o agente transportador. No entanto, foi observada a perda gradativa da eficiência no transporte, devido principalmente à redução do íon prata e à degradação do polímero.

Para contornar estas limitações, uma nova abordagem explorando as propriedades de nanopartículas metálicas dispersas na membrana para a separação propeno/propano foi investigada, desenvolvendo-se uma metodologia específica de síntese. Os resultados dos testes de permeação de propano e propeno para as membranas de poliuretano contendo nanopartículas de prata demonstraram elevados valores de seletividade, em torno de 400, e permeabilidade de aproximadamente 4 GPU. A estabilidade química das membranas foi observada em testes contínuos de permeação durante 7 dias, indicando excelente potencial de aplicação.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE
MEMBRANES CONTAINING METALLIC CARRIERS FOR THE SEPARATION
OF PROPYLENE/PROPANE MIXTURE

Liliane Damaris Pollo

November/2008

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Cláudio Habert

Department: Chemical Engineering

In this thesis, polyurethane membranes containing transition metal salts for the facilitated transport of propylene were investigated. The membrane transport properties and the influence of salt in the polymer matrix were evaluated. The membranes containing silver salts were more efficient, showing an increase in propylene/propane selectivity of five times compared to the carrier free membranes. However, a gradual loss of efficiency in transport occurs, mainly due to the reduction of the silver ion and polymer degradation.

To overcome these limitations, an alternative approach exploring the properties of metallic nanoparticles dispersed in polymeric media for propylene/propane separation was investigated, developing a new methodology of synthesis. The results of propane and propylene permeation test showed a greatly enhanced selectivity to propylene, around 400, and permeability of approximately 4 GPU. A very good stability over time was observed in long-term operation of 7 days, therefore with excellent potential for applications.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	PERMEAÇÃO DE GASES ATRAVÉS DE MEMBRANAS E TRANSPORTE FACILITADO	5
2.1	PERMEAÇÃO DE GASES POR TRANSPORTE PASSIVO	5
2.1.1	<i>Sorção em polímeros.....</i>	<i>11</i>
2.1.2	<i>Difusão em polímeros.....</i>	<i>14</i>
2.1.3	<i>Fatores que afetam a permeabilidade de gases.....</i>	<i>17</i>
2.2	PERMEAÇÃO DE GASES POR TRANSPORTE FACILITADO	20
2.2.1	<i>Modelos de transporte facilitado para membranas contendo transportador fixo.....</i>	<i>22</i>
3	SEPARAÇÃO PROPANO/PROPENO POR TRANSPORTE FACILITADO.....	25
3.1	SEPARAÇÃO OLEFINA/PARAFINA POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS DENSAS	26
3.2	ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COMO AGENTES TRANSPORTADORES	29
3.2.1	<i>Interação entre olefinas e cátions de metais de transição.....</i>	<i>29</i>
3.2.2	<i>Membranas contendo sais de prata.....</i>	<i>34</i>
3.2.3	<i>Nanopartículas de prata como agentes transportadores.....</i>	<i>54</i>
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
4.1	MEMBRANAS CONTENDO SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	62
4.1.1	<i>Metodologia de síntese.....</i>	<i>63</i>
4.2	MEMBRANAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA	66
4.2.1	<i>Metodologia de síntese.....</i>	<i>66</i>
4.3	CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS.....	67
4.4	MEDIDAS DE PERMEABILIDADE	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
5.1	MEMBRANAS CONTENDO SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	71
5.1.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....</i>	<i>72</i>
5.1.2	<i>Difratometria de Raios X - DRX.....</i>	<i>74</i>
5.1.3	<i>Permeação de Gases.....</i>	<i>75</i>
5.1.4	<i>Termodessorção - TD.....</i>	<i>77</i>

5.1.5	<i>Espectrofotometria na Região Ultravioleta-Visível - UV-Vis.....</i>	<i>81</i>
5.1.6	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	<i>82</i>
5.2	MEMBRANAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA	88
5.2.1	<i>Nanopartículas de prata preparadas em meio líquido.....</i>	<i>88</i>
5.2.2	<i>Nanopartículas de prata formadas in situ no polímero.....</i>	<i>99</i>
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	119
6.1	CONCLUSÕES	119
6.2	SUGESTÕES.....	122
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124
	APÊNDICE A – SÍNTESE DE NPS.....	138
	APÊNDICE B – MEMBRANAS TIPO FIBRA OCA.....	143
	ANEXO 1.....	153

1 Introdução

A separação de gases através de membranas foi o tema pioneiro do Laboratório de Processos com Membranas (PAM), primeiro a realizar atividades experimentais no Programa de Engenharia Química e na COPPE. No ano de 1965 foi defendida a primeira dissertação de mestrado e nos anos seguintes a pesquisa na área de separação de hidrocarbonetos foi intensa. Em 1970 foi defendida a primeira dissertação que abordou especificamente a separação de propeno/propano por membranas (THURY, 1970). Este tema somente voltou a ser pesquisado 30 anos mais tarde, com a síntese de membranas poliméricas de transporte facilitado para a separação de propano/propeno (DUARTE, 2003).

Neste período, muito se evoluiu no campo da ciência dos materiais e, com isso, a síntese de membranas para diferentes finalidades seguiu neste mesmo caminho. Atualmente, a separação eficiente de olefinas de parafinas por membranas tem se aproximado da realidade. As primeiras pesquisas nesta área empregavam polímeros convencionais (entende-se por convencionais membranas sintetizadas a partir de polímeros puros, sem qualquer modificação ou incorporação de grupamentos/aditivos). Os trabalhos de DUARTE (2003) e SILVA (2004) apresentaram bons resultados utilizando membranas poliméricas contendo cátions de metais de transição como agentes transportadores; no entanto, a vida útil dessas membranas era comprometida pela instabilidade química destes cátions, resultando também na degradação do material polimérico.

A relevância do tema se torna evidente ao se analisar a importância da separação olefina/parafina na indústria petroquímica. Os gases eteno e propeno são os principais petroquímicos básicos mundiais. O propeno detém um alto valor agregado, sendo utilizado para a manufatura de diversos polímeros e compostos, principalmente para a fabricação de polipropileno (BAKER, 2002). Com o crescente consumo de produtos à base de propeno,

sua demanda mundial vem aumentando a uma taxa anual média de 5,7 % desde 1990, taxa atualmente superior a de eteno (CORMA *et al.*, 2005). Conseqüentemente, as previsões indicam uma demanda crescente na produção de propeno, superior à capacidade atualmente instalada. As perspectivas mundiais condizem com o cenário brasileiro, cujas projeções de oferta-demanda de propeno indicam a necessidade de um aumento da capacidade de produção, como pode se observado na Figura 1.1.

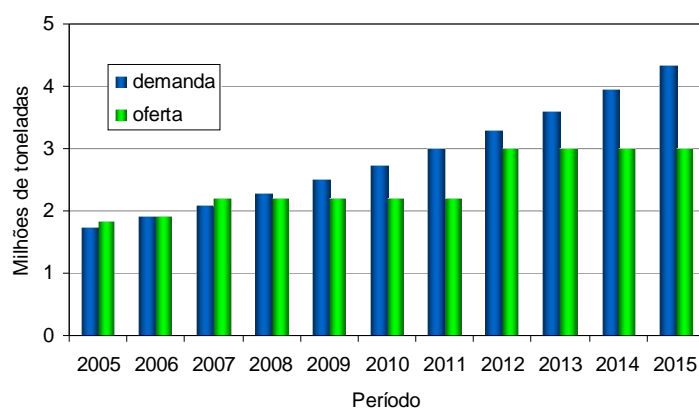


Figura 1.1. Balanço oferta-demanda de propeno em milhões de toneladas anuais (Adaptado do Relatório Anual Abiquim 2006).

Os principais processos de obtenção de propeno são o craqueamento a vapor de hidrocarbonetos e craqueamento catalítico, de onde se obtém uma mistura de propano, propeno, etano, eteno e outros gases. Para a obtenção do propeno, o produto de craqueamento é submetido a sucessivas etapas de destilação até a separação da fração C3 (propano/propeno). Os principais custos de obtenção de propeno estão associados a esta última etapa de separação, uma vez que estes gases apresentam tamanhos moleculares próximos e semelhantes volatilidades relativas (pontos de ebulição: propeno: $-47,2^{\circ}\text{C}$; propano: $-42,8^{\circ}\text{C}$). Atualmente, estes gases são separados em torres de destilação, um processo de alto consumo de energia e de investimento capital, pois operam em elevadas pressões e/ou temperaturas muito baixas. Esta separação demanda torres com aproximadamente 90 metros de altura, colunas com mais de 180 pratos e altas razões de refluxo. A energia necessária de operação é tão elevada quanto o custo capital do equipamento. Estima-se que estes processos são responsáveis por 40% do total do consumo

de energia de uma indústria petroquímica. Já no início da década de 90, a demanda de energia destes processos era de aproximadamente $1,2 \times 10^{14}$ Btu/ano (Eldridge, 1993).

Neste contexto, os processos de separação por membranas (PSM) se mostram como uma alternativa muito atrativa, com intensas atividades de pesquisa sendo realizadas nesta área. Os PSM apresentam, entre outras vantagens, maior facilidade de operação, menor custo capital e elevada eficiência energética, já que esta separação ocorre sem mudança de fase.

Estudos nesta área mostram que diversas membranas poliméricas apresentam um promissor potencial para a separação de propeno, devido às propriedades e diversidade dos materiais poliméricos atualmente disponíveis. Em decorrência da semelhança entre o tamanho e propriedades físico-química dos gases propeno e propano, a eficiência de separação ainda não é suficiente para membranas que têm somente a sorção-difusão como mecanismo de transporte. Os materiais poliméricos testados até o momento não apresentam boa relação entre a permeabilidade e a seletividade, obtendo-se altas seletividades à custa de baixos fluxos e vice-versa.

Para um melhor desempenho na separação, que alie elevados fluxos com elevadas seletividades, as membranas de transporte facilitado (MTF) são as mais adequadas. Em membranas de transporte facilitado com transportador fixo, os agentes transportadores são dissolvidos na matriz polimérica e promovem o transporte específico e reversível do propeno através da membrana. A olefina é transportada através de um mecanismo adicional à sorção-difusão, via complexação com o agente transportador (usualmente íons prata), elevando simultaneamente sua permeabilidade e seletividade. Os cátions de metal de transição mais utilizados são a prata e cobre no estado de oxidação +1, pois formam complexos de estabilidade intermediária com as olefinas, característica indispensável para a eficiência na separação. A literatura apresenta diversos trabalhos utilizando diferentes tipos de polímeros e sais de metais de transição, sendo a prata o agente transportador mais largamente utilizado. O desempenho em relação à permeabilidade e seletividade se mostra bastante satisfatório e promissor, no entanto, a vida útil dessas membranas é comprometida

pela instabilidade química destes sais. O uso de nanopartículas de prata como agentes transportadores de propeno é muito recente e não há na literatura pesquisas conclusivas à respeito deste tema, conferindo o caráter inovador à presente pesquisa.

Neste contexto, a presente tese tem como objetivo geral obter membranas de transporte facilitado com agentes transportadores estáveis na matriz polimérica e, simultaneamente, melhorar as propriedades de transporte (permeabilidade e seletividade) ao propeno. Os objetivos específicos deste trabalho incluem: i) investigar diferentes polímeros e metais de transição como candidatos à formação de membranas de transporte facilitado de propeno; ii) melhor entendimento sobre os fenômenos envolvidos na formação das membranas e no transporte ativado, utilizando técnicas de caracterização que permitam maior compreensão sobre as interações entre as espécies presentes (polímero, agente transportador, propeno); iii) estudo de nanopartículas de prata como agentes transportadores eficientes e estáveis de propeno.

Os resultados obtidos com esta pesquisa são de elevada relevância na área de separação de gases com membranas e o desenvolvimento desta tecnologia se aproxima dos objetivos há 40 anos almejados pelos fundadores do PAM.

Esta tese está estruturada em 6 capítulos. O capítulo 2 apresenta os aspectos fundamentais da permeação de gases, em especial, aqueles relacionados a membranas de transporte facilitado. O capítulo 3 apresenta o estado da arte da separação propeno/propano por PSM, com aspectos teóricos relacionados aos agentes transportadores mais utilizados, que guiaram a escolha dos materiais investigados nesta tese. A metodologia empregada na preparação, caracterização e avaliação das propriedades de transporte das membranas está detalhada no Capítulo 4, sendo os resultados apresentados e discutidos no Capítulo 5. Por fim, as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros estão descritas no Capítulo 6.

2 Permeação de Gases Através de Membranas e Transporte Facilitado

Diferente de membranas porosas, a separação de gases através de membranas densas não tem como fator determinante o tamanho das moléculas. O transporte de gases através de membranas densas se dá como função específica da interação entre a matriz polimérica e a molécula gasosa, podendo ocorrer pelos mecanismos de sorção-difusão ou transporte facilitado. Este capítulo apresenta os principais conceitos destes mecanismos de transporte, segundo uma abordagem dos fenômenos envolvidos. Os possíveis mecanismos de interação entre as moléculas gasosas e diferentes agentes transportadores também são discutidos neste capítulo.

2.1 Permeação de Gases por Transporte Passivo

O transporte passivo através de membranas ocorre como consequência do gradiente de potencial químico, onde os componentes são transferidos em direção ao estado de baixo potencial. Para membranas de separação de gases, normalmente, este gradiente resulta da diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado (MULDER, 1991).

No mecanismo proposto por Graham, em 1866, o transporte através dessas membranas ocorre por sorção-difusão. Segundo este modelo, os permeantes dissolvem no material da membrana e então difundem através desta, desorvendo no lado de menor pressão parcial. Os componentes são separados devido às diferenças de solubilidade e de

mobilidade dos permeantes no material que constitui a membrana (BAKER e WIJMANS, 1995).

A descrição matemática do transporte pode ser realizada correlacionando o potencial químico de um determinado componente i com o seu fluxo, J_i , pela seguinte equação:

$$(2.1) \quad J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx}$$

onde $d\mu_i/dx$ é o gradiente de potencial químico do componente i e L_i é um coeficiente fenomenológico de proporcionalidade.

Quando a força-motriz é restrita aos gradientes de pressão e concentração, o potencial químico é descrito como:

$$(2.2) \quad d\mu_i = RT d \ln \gamma_i c_i + v_i dp$$

onde c_i é concentração molar (mol/mol) do componente i , γ_i é o coeficiente de atividade que relaciona a concentração com a atividade, p é a pressão e v_i é o volume molar do componente i . Para fases incompressíveis, tais como membranas sólidas, o volume é constante, e a integração da Equação (2.2) em relação à concentração e pressão assume a forma:

$$(2.3) \quad \mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i c_i) + v_i (p - p_i^o)$$

onde μ_i^o é o potencial químico padrão na pressão de referência p_i^o .

Para gases compressíveis, o volume molar é função da pressão e, portanto, usando a lei dos gases ideais e integrando a Equação(2.2), tem-se:

$$(2.4) \quad \mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i c_i) + RT \ln \frac{P}{P_i^o}$$

Para garantir que os potenciais químicos de referência (μ_i^o) sejam idênticos nas equações anteriores, a pressão de referência P_i^o é tomada como a pressão de vapor de saturação de $i(P_{i,sat})$. As equações podem, então, serem reescritas da seguinte forma:

$$(2.5) \quad \mu_{i(m)} = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_{i(m)} c_{i(m)}) + v_i(P - P_{i,sat})$$

para a espécie presente na membrana, e como:

$$(2.6) \quad \mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i c_i) + RT \ln \frac{P}{P_{i,sat}}$$

para a espécie na fase gasosa.

Para definir um modelo de permeação, é necessário adotar algumas considerações. Como primeira consideração, admite-se equilíbrio entre as interfaces da membrana e a fase gasosa, tanto no lado da alimentação quanto no lado do permeado. A segunda consideração é que a pressão aplicada em uma membrana densa é constante ao longo de toda a sua espessura, sendo o gradiente do potencial químico através da membrana função somente do gradiente de concentração.

De acordo com a primeira consideração, o potencial químico da espécie na fase gás e na fase membrana podem ser igualados:

$$(2.7) \quad \mu_i = \mu_{i(m)}$$

Substituindo as Equações (2.5) e (2.6) na Equação (2.7), obtém-se:

$$(2.8) \quad \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i c_i) + RT \ln \left(\frac{P}{P_{i,sat}} \right) = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_{i(m)} c_{i(m)}) + v_i(P - P_{i,sat})$$

Rearranjando esta equação:

$$(2.9) \quad c_{i_0(m)} = \frac{\gamma_i}{\gamma_{i_0(m)}} \cdot \frac{p_0}{p_{i_{sat}}} \cdot c_{i_0} \exp\left(\frac{-v_i(p_0 - p_{i_{sat}})}{RT}\right)$$

Normalmente, o termo dentro da exponencial da equação acima é muito pequeno, mesmo para altas pressões p_0 e a equação se resume a:

$$(2.10) \quad c_{i_0(m)} = \frac{\gamma_i c_{i_0} p_0}{\gamma_{i_0(m)} p_{i_{sat}}}$$

onde $c_{i_0} p_0$ é a pressão parcial de i na alimentação, p_{i_0} :

$$(2.11) \quad c_{i_0(m)} = \frac{\gamma_i p_{i_0}}{\gamma_{i_0(m)} p_{i_{sat}}}$$

O termo $\gamma_{i_0} / p_{i_{sat}}$ $\gamma_{i_0(m)}$ é definido como o coeficiente de sorção, S_i . Assim a concentração do componente i na interface alimentação/membrana pode ser escrita como:

$$(2.12) \quad c_{i_0(m)} = S_i p_{i_0}$$

Da mesma forma, para a concentração do componente i na interface membrana/permeado, tem-se que:

$$(2.13) \quad c_{i_l(m)} = S_i p_{i_l}$$

Considerando regime estabelecido e substituindo a expressão do potencial químico apenas em função da concentração, obtém-se o fluxo através da membrana do componente em questão em função da diferença de concentração entre os lados da alimentação e do permeado, que é descrito de acordo com a primeira lei de Fick:

$$(2.14) \quad J = \frac{D_i(c_{i(l,m)} - c_{i(g,m)})}{l}$$

onde l é a espessura da membrana e D_i o coeficiente de difusão. A combinação das equações (2.12) e (2.13) com a expressão da primeira lei de Fick fornece:

$$(2.15) \quad J_i = \frac{D_i S_i (p_{i(l)} - p_{i(g)})}{l}$$

sendo o produto $D_i S_i$ é definido como permeabilidade, P_i , do componente i na membrana, resultando na expressão:

$$(2.16) \quad J_i = \frac{P_i (p_{i(l)} - p_{i(g)})}{l}$$

Esta equação é muito empregada para prever as propriedades de permeação de gases em membranas. No entanto, se restringe a sistemas que se comportam de acordo com as considerações assumidas anteriormente: primeiro, há um gradiente de concentração na membrana, mas não há um gradiente de pressão; e segundo, a absorção de um componente dentro da membrana é proporcional à sua atividade no gás adjacente, mas independe da pressão total.

A permeabilidade também pode ser descrita como:

$$(2.17) \quad P_i = \frac{D_i \gamma_i}{\gamma_{i(m)} \cdot P_{i,sat}}$$

Esta equação, apesar de não ser comumente usada para expressar a permeabilidade do componente na membrana, é interessante por demonstrar que elevados coeficientes de permeabilidade podem ser obtidos para compostos com as seguintes propriedades: alto coeficiente de difusão (D_i), elevada condensabilidade (alto γ_i e baixa $P_{i,sat}$), alta afinidade pelo material da membrana (pequeno $\gamma_{i(m)}$). De forma geral, o aumento da massa molar dos

permeantes ocasiona uma diminuição tanto no valor de $p_{i,sat}$ quanto no valor de D_i criando um efeito competitivo no coeficiente de permeabilidade.

Em polímeros vítreos, nos quais a etapa de difusão é a limitante, a permeabilidade cai drasticamente com o aumento da massa molar. Por outro lado, em polímeros elastoméricos, os dois efeitos são mais balanceados. Nestes, $p_{i,sat}$ é o termo dominante e a permeabilidade aumenta com a massa molar até um determinado valor limite (BAKER e WIJMANS, 1995).

Como evidenciado na equação (2.16), a permeabilidade pode ser determinada a partir do fluxo permeado através da membrana (quantidade do permeante J por unidade de tempo e área), sendo conhecidos os valores da espessura l da membrana e da diferença de pressão parcial através da mesma. A unidade mais comumente usada para expressar a permeabilidade de gases em polímeros é o Barrer (1 Barrer equivale a $10^{-10} \text{cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}/(\text{cm}^2.\text{s}.\text{cmHg})$).

A eficiência de separação de uma membrana é descrita em termos de um fator de separação, α_{AB} , também chamado de seletividade, que é definido para um sistema binário como:

$$(2.18) \quad \alpha_{AB} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}$$

onde y_j é a fração molar do componente j no lado permeado, e x_j é a fração do componente j na alimentação.

Admitindo que a pressão do lado do permeado seja muito menor que a pressão da alimentação e a ocorrência de baixa interação entre os gases da mistura, o fator de separação é simplificado para uma seletividade ideal, α_{AB}^* , que é definida como a razão entre os coeficientes de permeabilidade dos componentes puros.

$$(2.19) \quad \alpha_{AB}^* = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \frac{S_A}{S_B}$$

Conforme definida anteriormente, a permeabilidade é o produto dos coeficientes de sorção e de difusão. A solubilidade e a difusividade em um material polimérico são funções de muitas variáveis, principalmente da natureza química do polímero e do permeante (KOROS e MOADDEB, 1996).

Entre os fatores que afetam a difusividade, os principais são a natureza do polímero e do gás (mobilidade segmental das cadeias, atração entre as cadeias e o tamanho do permeante), concentração do gás, volume livre disponível na matriz polimérica e temperatura em que o experimento é realizado. Por outro lado, o coeficiente de solubilidade depende principalmente da condensabilidade do gás no polímero e das interações polímero-permeante (STERN, 1994).

Um melhor entendimento sobre os fenômenos que ocorrem durante a permeação de gases pode ser obtido analisando separadamente os efeitos de sorção e difusão, considerando a morfologia e os estados de transição do polímero.

2.1.1 Sorção em polímeros

O coeficiente de solubilidade de um gás em um polímero pode ser definido conforme apresentado nas equações (2.12) e (2.13). A relação entre as concentrações do componente na fase polimérica e gasosa, a temperatura constante, é estabelecida pelas isotermas de sorção. São comumente observados quatro tipos de isotermas de sorção em sistemas poliméricos, conforme ilustrado na Figura 2.1.

A sorção de gases leves em polímeros elastoméricos, que apresentam elevada mobilidade segmental, é bem definida em termos da Lei de Henry, sendo a concentração do gás no polímero, C , proporcional à pressão aplicada p (Figura 2.1A):

(2.20)

$$C = K_D \cdot p$$

onde K_D é a constante de Henry.

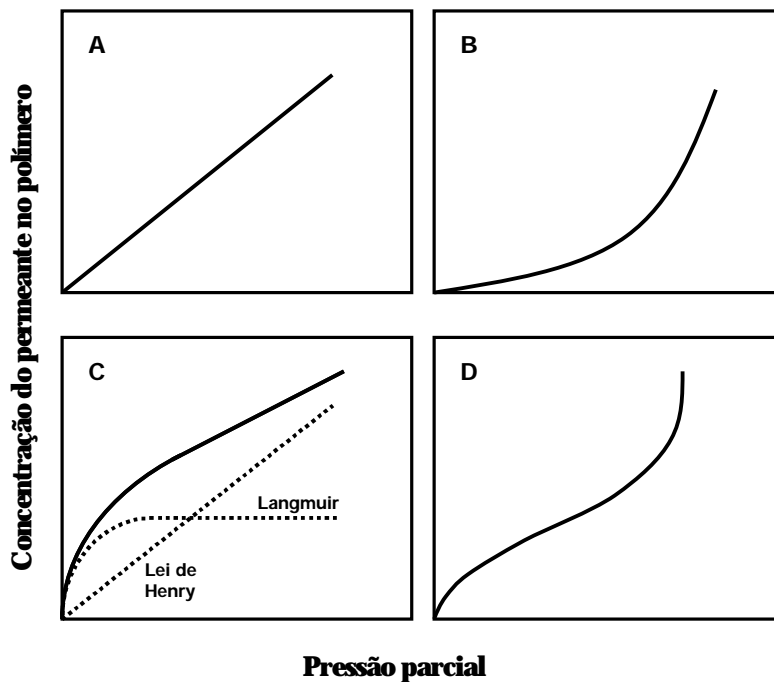


Figura 2.1. Isotermas de sorção em polímeros. Adaptado de BAKER, 2004.

No entanto, quando ocorrem fortes interações entre o polímero e o permeante, como é o caso de vapores orgânicos e gases a altas pressões, o comportamento da concentração do permeante apresenta um grande desvio da Lei de Henry, (Figura 2.1B). Uma hipótese para este comportamento considera que as primeiras moléculas sorvidas tendem a afastar as cadeias poliméricas superficiais, tornando mais fácil a sorção de moléculas subsequentes, implicando no efeito chamado de plastificação.

No transporte de gases através de polímeros vítreos, a isoterma de sorção apresenta uma curvatura a baixas pressões tornando-se linear a pressões mais elevadas (Figura 2.1C). Tais isotermas seguem o modelo de dupla-sorção, que pressupõe que a sorção do gás em um polímero ocorra em duas regiões distintas. Na primeira, o gás, com concentração C_D se dissolve no material, utilizando o espaço entre as cadeias poliméricas causado pelo

incompleto empacotamento das mesmas, denominado de volume livre acessível do polímero. Na segunda região, as moléculas de gás com concentração C_H são dissolvidas em microcavidades resultantes da baixa mobilidade das cadeias poliméricas, consideradas como uma fração em excesso do volume livre total do polímero. A concentração total do gás dissolvido em um polímero vítreo é então descrita pela seguinte equação:

$$(2.21) \quad C = C_D + C_H$$

A concentração C_D pode ser expressa em termos da Lei de Henry, segundo a Equação (2.20). No caso da sorção nas microcavidades, considera-se que exista uma quantidade finita de moléculas de gás que podem ocupar esta região (C_H'), e a sorção é bem descrita pela isoterma de Langmuir.

$$(2.22) \quad C_H = \frac{C_H' bp}{1 + bp}$$

onde C_H' é a concentração de saturação das microcavidades, e b é uma constante de afinidade.

Logo, para o modelo de dupla sorção, a concentração da espécie na membrana pode ser descrita como:

$$(2.23) \quad C = \frac{C_H' bp}{1 + bp} + k_D p$$

A isoterma da Figura 2.1D é essencialmente uma combinação da isoterma C em baixas pressões, e B em pressões mais altas. O ponto de inflexão delimita a transição de estado vítreo e elastomérico. A posição desta inflexão é determinada pela temperatura de transição vítrea do polímero e os efeitos de plastificação do permeante.

2.1.2 Difusão em polímeros

A difusão em polímeros está relacionada, principalmente, à mobilidade das moléculas permeantes e aos movimentos da cadeia polimérica. Os mecanismos de difusão de gases em polímeros são muito diferentes para temperaturas acima e abaixo da transição vítrea. Em se tratando de polímeros elastoméricos e gases a baixa pressão, a difusão é bem descrita pela Lei de Fick. Em contraste, o coeficiente de difusão do mesmo gás em polímeros vítreos, que apresentam baixa mobilidade segmental, depende fortemente da concentração do permeante na matriz polimérica. Mais especificamente, o coeficiente de difusão aumenta com a concentração, a qual pode ser relacionada com a pressão parcial na fase gasosa. Em geral, observa-se que o coeficiente de difusão atinge um valor constante a pressões mais elevadas. As diferenças no transporte de gases em polímeros vítreos e elastoméricos devem-se, principalmente, ao fato de os polímeros vítreos não estarem em um estado de verdadeiro equilíbrio termodinâmico.

Os polímeros elastoméricos possuem um tempo de relaxação muito curto, ou seja, respondem rapidamente às tensões a que são submetidos, levando de imediato a um novo estado de equilíbrio. Um comportamento similar ocorre quando pequenas moléculas permeantes são absorvidas por estes polímeros à temperatura e pressão constantes, onde um novo estado de equilíbrio é rapidamente estabelecido.

Já os polímeros vítreos, possuem um longo tempo de relaxação e na presença de um permeante, os movimentos das cadeias ou segmentos do polímero não são suficientemente rápidos para homogeneizar completamente o ambiente do permeante, podendo existir mais que um modo de sorção e difusão.

Segundo ROGERS (1968), os detalhes dos movimentos relativos que ocorrem durante a difusão, bem como as configurações moleculares das misturas resultantes, não são bem definidos. As explicações incluem três teorias básicas (STERN, 1994):

- 1) Teoria de existência de vagas na matriz polimérica, sugerindo que a migração de uma molécula permeante pode ser visualizada como uma seqüência de saltos da molécula

de gás, de uma vaga para outra na matriz polimérica. A criação e expansão dessas vagas são os fatores que determinam a difusão das moléculas na matriz polimérica, sendo dependente, portanto, do número e distribuição de tamanhos dessas vagas e da facilidade de serem formadas novas vagas. O primeiro fator depende do empacotamento da cadeia, de como este afeta a microestrutura e a morfologia do polímero estando relacionada ao volume livre e a densidade do polímero.

A facilidade de formação de novas vagas depende da mobilidade relativa das moléculas de permeante e dos segmentos das cadeias poliméricas, sendo afetada pelo tamanho, forma, concentração e interação entre os componentes. Um esquema do salto difusivo de uma molécula em uma matriz polimérica é apresentada na Figura 2.2. O passo limitante neste processo envolve a geração de uma vaga suficientemente grande para permitir a passagem do permeante, e o subsequente colapso da vaga que foi previamente ocupada. Estes movimentos das moléculas só são possíveis devido à mobilidade segmental das cadeias.

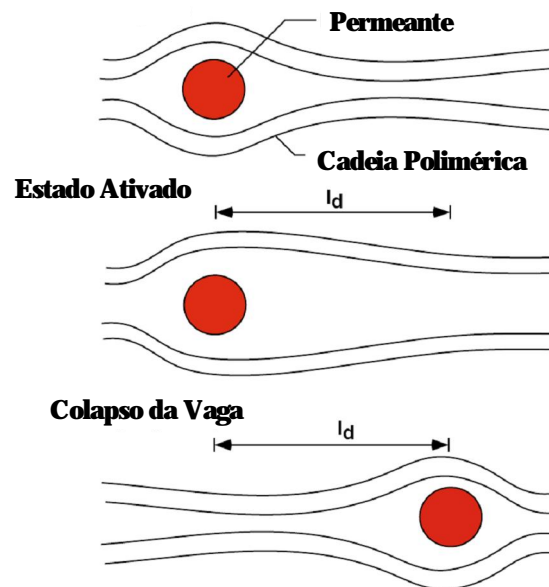


Figura 2.2. Representação da posição da cadeia polimérica antes, durante e depois de uma etapa no processo de difusão de uma molécula penetrante (KOROS e HELLUMS, 1989).

2) Teoria do estado ativado, em que o movimento das moléculas de gás somente irá ocorrer se uma energia de ativação for “vencida”, sendo esta proporcional a energia de coesão entre as cadeias. As forças de ligação polímero-polímero e polímero-permeante são modificadas de forma tal que o rearranjo resultante das estruturas permite a passagem da molécula permeante. Quanto maior o tamanho do permeante, maior é a quantidade de energia requerida.

3) Teoria das flutuações, na qual as flutuações térmicas da matriz polimérica promovem espaços que permitem a passagem das moléculas de gás.

Estes três mecanismos para a difusão de gases em polímeros supõem que o movimento das moléculas de gás seja dependente da existência de volume livre disponível na matriz polimérica, bem como a existência de energia para as moléculas de gás “vencerem” as forças de coesão entre as cadeias do polímero.

A presença de volume livre dentro da matriz polimérica foi proposta por Fujita em 1960. O conceito é baseado na presença de três componentes de volume específico em qualquer polímero: o volume ocupado pelas próprias macromoléculas, o volume livre devido ao empacotamento irregular das cadeias poliméricas, e o volume livre de excesso, característico de polímeros vítreos. Como mencionado, abaixo da temperatura de transição vítrea considera-se que as cadeias se encontram congeladas e com mobilidade reduzida o suficiente para manter regiões consideradas como microcavidades, as quais permitem uma sorção extra das moléculas de gás.

Existem vários modelos que utilizam a teoria do volume livre para descrever o transporte de gases em polímeros, no entanto, um maior detalhamento sobre este tema foge aos objetivos do presente trabalho.

2.1.3 Fatores que afetam a permeabilidade de gases

2.1.3.1 TEMPERATURA

Os coeficientes de permeabilidade e de difusividade são dependentes da temperatura e podem ser descritos pelas seguintes relações de Arrhenius:

$$(2.24) \quad D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right)$$

$$(2.25) \quad P = P_0 \exp\left(\frac{-E_P}{RT}\right)$$

onde E_D e E_P são as energias de ativação envolvidas no processo de difusão e permeação, e D_0 e P_0 são os fatores pré-exponenciais, respectivamente.

O efeito da temperatura na solubilidade é descrito pela equação de van 't Hoff:

$$(2.26) \quad S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right)$$

onde S_0 é o fator pré-exponencial e ΔH_s é o calor de solução do permeante no polímero. O calor de solução do permeante é resultante do calor envolvido na mistura com a matriz polimérica e o calor de condensação.

A energia de ativação E_D é sempre positiva, uma vez que está associada à energia requerida para vencer as forças de coesão das cadeias poliméricas. Deste modo, há um aumento de D com a temperatura. O ΔH_s pode ser positivo ou negativo, dependendo do sistema polímero-permeante considerado. Logo, o comportamento da permeabilidade com a temperatura será função da etapa dominante, sorção ou difusão.

2.1.3.2 PRESSÃO

A influência da pressão na permeabilidade de gases depende do sistema polímero-permeante. Quatro tipos de comportamentos são observados como mostrado na Figura 2.3 (KOROS e CHERN, 1987):

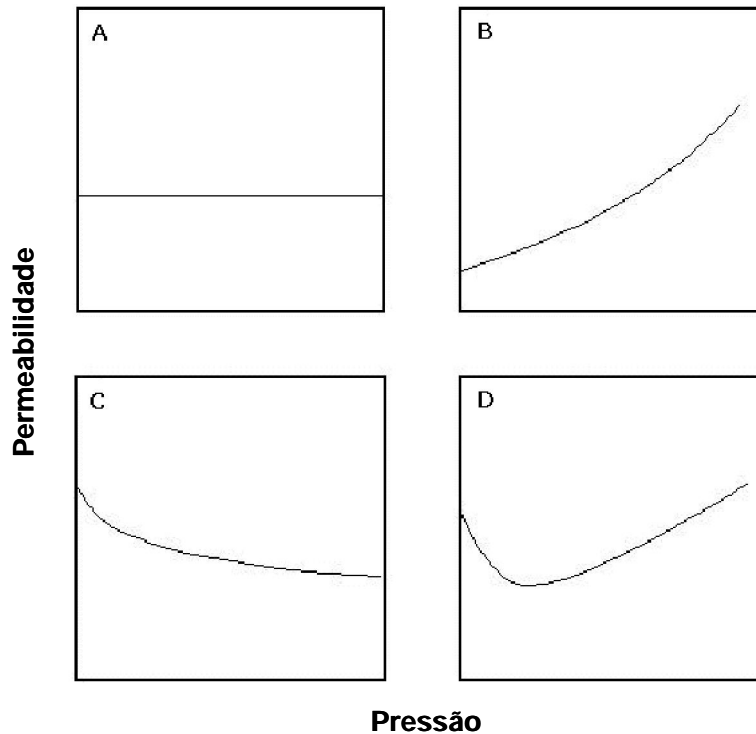


Figura 2.3. Comportamento típico da dependência da permeabilidade com a pressão durante o transporte de gases em membranas poliméricas. Adaptado de KOROS e CHERN, 1987.

A) Permeabilidade constante, onde a sorção e a difusão são independentes da pressão do gás. É observado na permeação de gases leves em polímeros amorfos e elastoméricos.

B) Aumento quase linear da permeabilidade com o aumento da pressão. É observado na permeação de vapores orgânicos em polímeros elastoméricos, caracterizando o fenômeno de plastificação.

C) Diminuição da permeabilidade com o aumento da pressão, observada em polímeros vítreos.

D) Diminuição da permeabilidade em uma primeira etapa e posterior aumento da mesma, resultando em uma curvatura côncava ascendente, com o aumento da pressão. É uma combinação dos dois comportamentos anteriores, e é observado na permeação de vapores orgânicos ou gases plastificantes em polímeros vítreos.

2.1.3.3 ESTRUTURA QUÍMICA DA MATRIZ POLIMÉRICA

Mudanças na estrutura química do polímero podem alterar suas propriedades de separação. A difusividade dos permeantes e, conseqüentemente, a permeabilidade, podem ser diminuídas pela adição de substituintes que reduzam a flexibilidade das cadeias. A presença de grupamentos volumosos ou rígidos, como por exemplo, grupos aromáticos, diminuem o coeficiente de difusão dos permeantes. A presença de grupamentos mais flexíveis produz o efeito inverso, pois promovem o aumento da mobilidade segmental das cadeias poliméricas.

As mudanças na estrutura química do polímero podem afetar de maneiras distintas o comportamento da permeabilidade. Por exemplo, a presença de grupamentos rígidos pode diminuir a eficiência de empacotamento das cadeias, contribuindo para aumentar a fração de volume livre e o coeficiente de difusão. O resultado final desses efeitos de competição é difícil de prever (GHOSAL e FREEMAN, 1994).

2.1.3.4 CRISTALINIDADE

Polímeros semicristalinos são aqueles que apresentam regiões com empacotamento e ordenamento bem uniforme de suas cadeias. A cristalinidade influencia ambos os coeficientes, de solubilidade e difusividade. Os domínios cristalinos, que são regiões muito mais densas e bem ordenadas que as regiões amorfas, são impermeáveis e reduzem a

mobilidade segmental das cadeias do polímero, impedindo a rotação dos segmentos de cadeia, aumentando a rigidez e diminuindo os coeficientes de difusão.

Um polímero semicristalino é constituído basicamente de duas fases, uma fase cristalina impermeável e outra amorfa permeável. Cabe ressaltar que tanto a sorção quanto a difusão de um permeante ocorrem predominantemente na fase amorfa.

O modelo mais simples e mais comumente usado para expressar o coeficiente de permeabilidade, levando em consideração a presença da fase cristalina é dado pela seguinte relação:

$$(2.27) \quad P = (S_a \phi_a) \left(\frac{D_a}{\tau \beta} \right)$$

onde S_a , D_a e ϕ_a são os coeficientes de solubilidade, difusividade e fração molar da fase amorfa, respectivamente. O fator de tortuosidade, τ , leva em consideração o caminho que as moléculas de gás são forçadas a percorrer devido à presença da fase cristalina, e o fator de imobilização de cadeia, β , leva em conta a redução da mobilidade segmental imposta pela presença dos cristais (ROGERS, 1968).

2.2 Permeação de Gases por Transporte Facilitado

Os processos de separação de gases por membranas se deparam com uma limitação que diz respeito ao desempenho de membranas poliméricas convencionais quanto à permeabilidade e à seletividade. Para que os PSM sejam economicamente competitivos com os processos tradicionais de separação, diferentes estratégias têm sido adotadas, tais como o emprego de membranas de transporte facilitado.

O termo transporte facilitado é utilizado para designar o transporte seletivo de um componente através da membrana pela ação de agentes transportadores. O agente transportador interage específica e reversivelmente com um dos componentes da mistura,

idealmente sem interferir no transporte das demais espécies. Isto leva a um aumento simultâneo do fluxo e da seletividade do processo (HABERT *et al.*, 2003).

Existem basicamente três tipos de membranas de transporte facilitado: membranas líquidas; membranas de troca iônica inchadas com solvente; e membranas com transportador fixo, constituindo-se de filmes poliméricos sólidos contendo grupos funcionais reativos (WAY e NOBLE, 1992).

No primeiro caso, o transportador, que é móvel, reage reversivelmente com um componente específico da alimentação, formando um complexo. O complexo transportador-permeante se difunde através da membrana e, por diferença de pressão parcial, faz a liberação do componente gasoso do lado do permeado. Após este processo, o agente transportador difunde em direção à alimentação para reagir novamente com outras moléculas (BAKER, 2004). Desse modo, o fluxo total do permeante não é mais diretamente proporcional ao gradiente de concentração, uma vez que ocorrem diferentes mecanismos de transporte na membrana. O componente reativo pode ser transportado pela membrana na forma não complexada (sorção-difusão) e na forma complexada (transporte ativo), sendo o fluxo total descrito pela soma dessas duas contribuições (MULDER, 1991). As membranas líquidas de transporte facilitado apresentam grande instabilidade, o que dificulta a sua aplicação industrial. Alguns fatores contribuem para esta instabilidade e conseqüente perda de desempenho com o tempo, tais como: evaporação do solvente usado na preparação da membrana, expulsão do líquido do interior dos poros da membrana e degradação do agente transportador (BAKER, 2004).

Como uma alternativa a essas membranas, na década de 80, surgem membranas com uma estrutura intermediária entre a fase líquida e sólida, são as membranas de troca iônica inchadas com um solvente. Em comparação às membranas líquidas, as membranas de troca iônica apresentam uma melhor estabilidade, pois o transportador é mantido preso aos grupos iônicos do polímero por forças eletrostáticas e só pode ser removido da membrana por uma reação de troca iônica. Os polímeros utilizados neste processo de separação devem apresentar grupos funcionais que permitam a troca de seus íons com o

transportador (WAY e NOBLE, 1992). Um exemplo é o trabalho realizado por LEBLANC *et al.* (1980), que utilizaram uma membrana de troca catiônica constituída de poli(óxido dimetil fenileno) contendo grupos sulfonados, inchada em uma solução de AgNO_3 , para a separação de eteno/etano. A fixação do agente transportador (cátion Ag^+) na membrana ocorre pela troca iônica entre os cátions H^+ ligados aos grupos (SO_3^-) e os cátions Ag^+ . Estas membranas, apesar de apresentarem maior estabilidade que as membranas líquidas, necessitam de um solvente, geralmente água ou glicerol, para proporcionar maior mobilidade aos íons transportadores, dificultando a aplicação industrial deste processo.

Para aumentar a estabilidade das membranas de transporte facilitado, surge no final da década de 80, membranas sólidas contendo transportadores fixos. Estas membranas são formadas pela incorporação de agentes complexantes dentro de um filme polimérico sólido, resultando na “imobilização” destes agentes. O termo eletrólito polimérico é comumente usado para referenciar sistemas como estes, onde ânions e cátions são suficientemente móveis na matriz polimérica sem a necessidade de um solvente ou plastificante para promover esta mobilidade. Estas membranas destacam-se como as mais promissoras para a separação de propano/propeno, tornando-se alvo de estudo do presente trabalho.

Alguns modelos têm sido propostos para explicar como ocorre o transporte da olefina pelos agentes transportadores “fixos” à matriz polimérica, e são abordados a seguir.

2.2.1 Modelos de transporte facilitado para membranas contendo transportador fixo

Em 1989, Cussler e colaboradores propuseram uma teoria baseada no mecanismo de saltos da molécula permeante entre os agentes transportadores fixos no polímero. Conhecido como mecanismo de saltos (“*jump mechanism*”), esta teoria pressupõe que os saltos somente serão efetivos se dois agentes complexantes estiverem próximos o suficiente, possibilitando o salto da molécula de soluto de um sítio para outro até atingir o permeado. Este mecanismo pressupõe a existência de um limite de percolação, ou seja, com a diminuição da concentração do agente complexante a distância entre os sítios ativos

umenta, dificultando a ocorrência do transporte facilitado. De acordo com estes autores, o transporte ocorre exclusivamente por saltos de um sítio a outro, não considerando o transporte por difusão. Contudo, dados experimentais indicam a ocorrência de transporte facilitado mesmo em concentrações muito baixas do agente transportador (< 1%), sugerindo que não há a ocorrência deste limite de percolação (BAI *et al.*, 1998; TSUCHIDA *et al.*, 1987).

Alguns modelos baseiam-se no modelo de dupla sorção. O transporte do permeante através dos sítios ativos corresponde à sorção de Langmuir, enquanto que o transporte por difusão simples apresenta um comportamento similar à Lei de Henry (NISHIDE *et al.*, 1987, 1988; DELANEY *et al.*, 1990).

A partir do modelo de dupla sorção, NOBLE (1990;1992) propôs que o transporte do soluto ocorre por diferentes mecanismos, dependendo da região considerada. Em regiões com alta concentração de agentes complexantes, o mecanismo por saltos é considerado, enquanto que, em regiões de baixa concentração, as moléculas de soluto poderiam migrar entre os sítios ativos com o auxílio do movimento das cadeias poliméricas, ou seja, por difusão. Neste caso, ao contrário do modelo anterior, não há um limite de percolação. A Figura 2.4 apresenta uma representação esquemática destes dois mecanismos: saltos entre os sítios ativos e difusão simples na região isenta de transportadores. O exemplo considerado é um sistema de separação de propano (C₃H₈)/propeno (C₃H₆) usando o íon prata (Ag⁺) como transportador fixo. É importante ressaltar que a mobilidade segmental das cadeias do polímero é de grande importância no transporte facilitado, pois esses movimentos auxiliam a aproximação dos sítios ativos, facilitando o salto das espécies reativas.

Os mecanismos gerais, apresentados neste capítulo indicam tendências esperadas em processos de transporte facilitado. Contudo, a escolha dos materiais constituintes das membranas depende da natureza das interações entre as espécies presentes. O capítulo seguinte apresenta conceitos básicos que permitem guiar a escolha dos materiais investigados, bem como o estado da arte da separação propeno/propano.

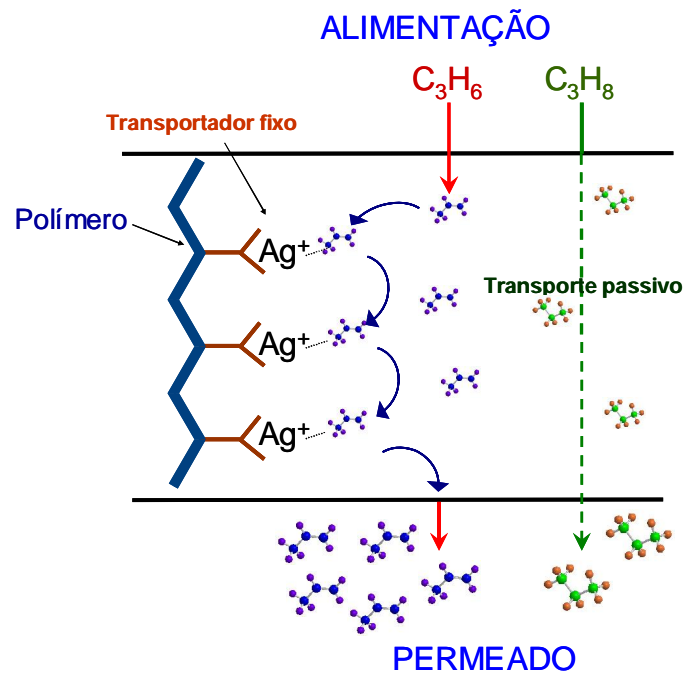


Figura 2.4. Representação do mecanismo proposto para o transporte facilitado através de membranas contendo transportadores fixos.

3 Separação Propano/Propeno por Transporte Facilitado

Neste capítulo é apresentada uma revisão de trabalhos publicados sobre a separação de olefina/parafina, principalmente propeno/propano, por transporte facilitado. A maioria dos estudos envolve o emprego de íons prata como agentes transportadores, avaliando efeitos de diferentes ânions e polímeros no processo de separação. Alguns trabalhos abordam a estabilidade química de membranas contendo sais de prata, atribuindo particular importância à redução da prata como principal fator da perda de atividade da membrana. A síntese de membranas poliméricas tendo a formação in situ das nanopartículas de prata é inédita na literatura. Como a linha de pesquisa voltada ao uso de nanopartículas de prata como agentes transportadores de olefinas é muito recente e ainda não consolidada, há pouquíssimos trabalhos publicados (KANG et al., 2007, 2008). É importante ressaltar que no conteúdo desta revisão são abordados diversos trabalhos realizados por um grupo de pesquisadores da Coreia do Sul, integrantes de um centro de pesquisa denominado "Center for Facilitated Transport Membranes" localizado em Seul. Este grupo, que é composto por pesquisadores de cinco diferentes universidades (Hanyang Univ., Seoul National Univ., Yonsei Univ., Seyong Univ., e Inha Univ.) e abrange áreas como engenharia química, engenharia biológica e química, vem realizando uma intensa pesquisa para o desenvolvimento de membranas de transporte facilitado de olefinas, em especial o propeno.

3.1 Separação olefina/parafina por membranas poliméricas densas

Em levantamento bibliográfico de membranas poliméricas densas para a separação propano/propeno, BURNS e KOROS (2003), estabeleceram um limite experimental para a relação entre a seletividade propeno/propano e a permeabilidade ao propeno, conforme apresentado na Figura 3.1. Segundo os autores, a temperatura na qual são realizados os testes de permeação é um fator significativo no processo. A curva limite apresentada pelos autores foi traçada a partir de resultados obtidos para polímeros à base de poli(imidas) a 50°C. As condições experimentais nas quais foram tomados os pontos apresentados na Figura 3.1 abrangem intervalos de temperatura e pressão entre 26-100°C e 2-4atm, respectivamente.

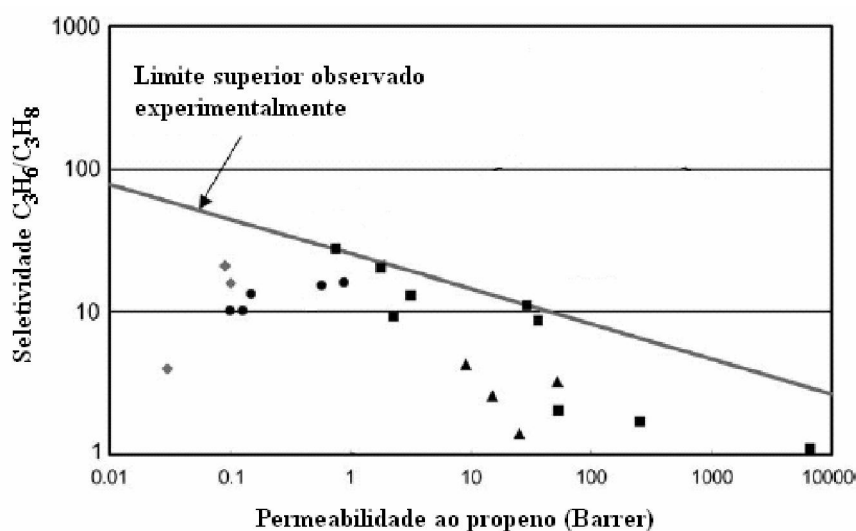


Figura 3.1. Permeabilidade e seletividade de gases puros propano e propeno utilizando membranas poliméricas (BURNS e KOROS, 2003). Símbolos (\blacktriangle) 50°C; (\blacksquare) 35°C; (\bullet) 30°C; (\blacktriangledown) 26°C.

As medidas de permeabilidade e seletividade foram determinadas para gases puros, em filmes poliméricos densos. Os autores afirmam que muitos dos dados disponíveis na literatura não mostram claramente as condições de operação, ou apresentam alta discrepância, não sendo, portanto, considerados no desenvolvimento da curva-limite na separação de propano/propeno.

Tabela 3.1. Dados de permeação C_3H_6/ C_3H_8 para membranas poliméricas densas convencionais (DUARTE, 2003).

Polímero	$P_{C_3H_6}$ (Barrer)	Seletividade	Condições	Referência
AC	12,1	3,8	40°C	ITO e HWANG, 1989
PSf	37,5	1,4	40°C	
PDMS	6440	0,99	40°C	
PPO	11,6	17,8	50°C	ILINITCH <i>et al.</i> , 1992
PPO+2,5%PPOf	4,1	25,6	50°C	
PPO+25%PPOf	2,2	68,8	50°C	
LLDPE	43 ^a	1 ^a	30°C	HSIUE e YANG, 1993
PI (6FDA-TeMPD)	37	8,6	2 atm, 50°C	TANAKA <i>et al.</i> , 1996
PI (6FDA-TrMPD)	30	11	2 atm, 50°C	
PI (6FDA-DDBT)	0,76	27	2 atm, 50°C	
PI (6FDA-ODA)	0,48	11	2 atm, 50°C	
PI (BPDA-TeMPD)	3,2	13	2 atm, 50°C	
PPO	2,3	9,1	2 atm, 50°C	
P4MP	54	2,0	2 atm, 50°C	
1,2 PB	260	1,7	2 atm, 50°C	
PDMS	6600	1,1	2 atm, 50°C	
Matrimid 5218	0,012	1,2	1,3 atm, 25°C	

PI (6FDA-6FpDA-crown-DABA)	0,29	3,4	6 bar, 35°C	HESS <i>et al.</i> , 2002
PI (6FDA-6FpDA-crown-DABA)/EG	0,77	1,3	6 bar, 35°C	HESS <i>et al.</i> , 2002
EC	52 ^a	3,05 ^a	30°C	SRIDHAR e KHAN, 1999
PPO	9 ^a	4,25 ^a	30°C	
PSf	25 ^a	1,4 ^a	30°C	
POEC	111	2,6	25°C	HIRAYAMA <i>et al.</i> , 1999
PF/POEC	8,6	2,9	25°C	
SR	3400	1,2	25°C	
PI (6FDA-mPD)	0,13	10	3,8 atm, 35°C	STAUDT-BICKEL e KOROS, 2000
PI (6FDA-IPDA)	0,58	15	3,8 atm, 35°C	
PI (6FDA-6FpDA)	0,89	16	3,8 atm, 35°C	
Matrimid 5218	0,10	16	26°C	KROL <i>et al.</i> , 2001
Matrimid/Thermid – 85/15	0,03	4	26°C	
Pyralin	0,09	21	26°C	
Hyflon	35	3 ^a	10 atm	COSTA <i>et al.</i> , 2001
PI (6FDA-1,5-NDA)	0,24	10	5 atm, 35°C	CHAN <i>et al.</i> , 2002
PI (6FDA-BPDA/DDBT 1/1)	1,0	31	1 atm, 35°C	YOSHINO <i>et al.</i> , 2003
Matrimid	0,10	10	2 atm, 35°C	BURNS e KOROS, 2003
PI (6FDA-33'DMDB)	0,15	13,2	1,1 atm, 35°C	

^a Resultados de permeabilidades e seletividades para misturas dos gases.

A Tabela 3.1 sumariza diversos resultados obtidos para a separação propano/propeno pelo emprego de membranas poliméricas densas. A nomenclatura dos polímeros e sais está no Anexo 1.

Como pode ser observado, há uma relação inversamente proporcional entre a permeabilidade e a seletividade ao propeno, ou seja, o ganho em seletividade ocorre à custa da baixa permeabilidade e vice-versa. Este comportamento se dá principalmente pelas características do polímero empregado, sendo os polímeros elastoméricos mais permeáveis e os vítreos mais seletivos, conforme discutido anteriormente.

Uma forma de melhorar o desempenho deste processo de separação é o emprego de membranas contendo transportadores metálicos, em especial membranas poliméricas com transportadores fixos.

3.2 Íons de metais de transição como agentes transportadores

Muitos íons de metais de transição apresentam maior interação com a dupla ligação do propeno. Conseqüentemente, diversos estudos têm investigado o uso de íons de metais de transição, principalmente íons prata, como agentes transportadores de membranas de transporte facilitado. A seguir, será apresentada uma explanação da natureza da ligação entre estes íons e as olefinas, bem como uma revisão dos trabalhos que empregam íons de metais de transição como agentes transportadores de propeno.

3.2.1 Interação entre olefinas e cátions de metais de transição

Em 1945, Dewar propôs que espécies insaturadas poderiam doar elétrons da ligação π para formar ligações dativas, idéia aceita na época apenas para pares isolados de elétrons. Contudo, a natureza da ligação parecia depender da forma específica do ligante. Por exemplo, espécies bromo-alqueno (A) mostravam-se diferentes de espécies prata-alqueno

(B) (Figura 3.2): a primeira era suscetível a ataques nucleofílicos, enquanto a segunda apresentava estabilidade na presença destas espécies.

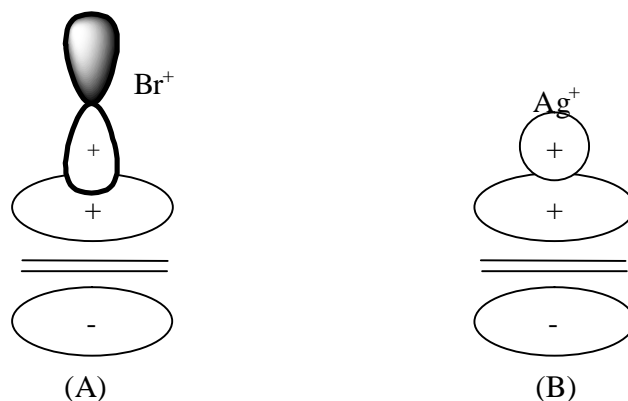


Figura 3.2. Representação esquemática dos complexos bromo-alqueno (A) e prata-alqueno (B).

Em 1950, Chatt observou que espécies (ligantes) como CO , C_2H_4 e PF_3 apresentavam comportamento anômalo, formando complexos estáveis com sais de platina e complexos de baixa estabilidade com ácidos de Lewis como BX_3 (X =halogênio). Baseando-se em proposições anteriores de Heiber e Pauling referente ao comportamento do CO com metais de transição, Chatt explicou o comportamento observado para estes ligantes em termos de duas ligações: uma ligação dativa entre estes e o metal; e uma retrodoação dos elétrons do orbital d do metal para orbitais vazios destes ligantes. Assim, apenas metais contendo o orbital d preenchido formavam complexos estáveis.

Uma explicação mais completa que permitiu a elucidação da natureza da interação olefina/metal de transição foi dada por Dewar e Longuett-Hingins um ano depois (DEWAR e HIGGINS, 1951 apud MICHAEL E MINGOS, 2001). Em concordância com os trabalhos de Heiber, Pauling e Chatt, Dewar e Longuett-Higgins admitiram que, além da ligação sigma entre o orbital s do ácido de Lewis e o orbital π da olefina, uma ligação π poderia ocorrer entre os orbitais preenchidos p ou d do ácido de Lewis com o orbital antiligante vazio da olefina. Desta forma, previu-se que o etileno poderia formar complexos com cobre, prata, níquel e platina.

A Figura 3.3 ilustra o modelo proposto por Dewar. Segundo Dewar e Longuett-Higgins, a ligação retrodativa entre o orbital d preenchido do metal e o orbital π^* antiligante

da olefina induz a olefina a uma menor carga positiva, tornando-a menos reativa, e conseqüentemente conferindo maior estabilidade ao complexo formado.

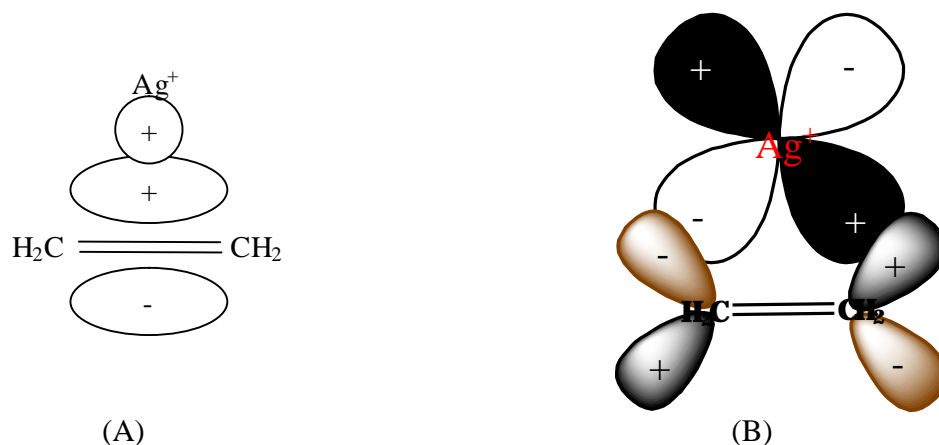


Figura 3.3. (A) ligação sigma entre o orbital s vazio da prata e o orbital π preenchido da olefina; e (B) retrodoação de elétrons do orbital d preenchido da prata e o orbital π^* antiligante da olefina.

Dados experimentais obtidos posteriormente por Chatt e Duncadson respaldaram o modelo proposto por Dewar, tornando-se conhecido como modelo de Dewar-Chatt-Duncadson.

A vantagem da separação pelo mecanismo de complexação- π é a magnitude da força de ligação. Essas ligações são mais fortes que ligações do tipo van der Waals, aumentando a capacidade de coordenação, e ao mesmo tempo, são suficientemente fracas para serem quebradas pelo aumento da temperatura e/ou, diminuição da pressão do sistema (YANG *et al.*, 1999).

Contudo, ao exercer um efeito de estabilização do complexo formado, a ligação de retrodoação entre o metal e a olefina pode tornar o complexo tão estável, não permitindo a reversibilidade do processo. Em outras palavras, a força de ligação deve ser intermediária, para permitir o transporte da olefina através da membrana e a subsequente dessorção desta do lado do permeado.

Para que ocorra a reação reversível entre o soluto de interesse e o agente transportador, a energia de ligação para ser efetiva deve estar compreendida entre uma faixa intermediária, mostrada na Figura 3.4.

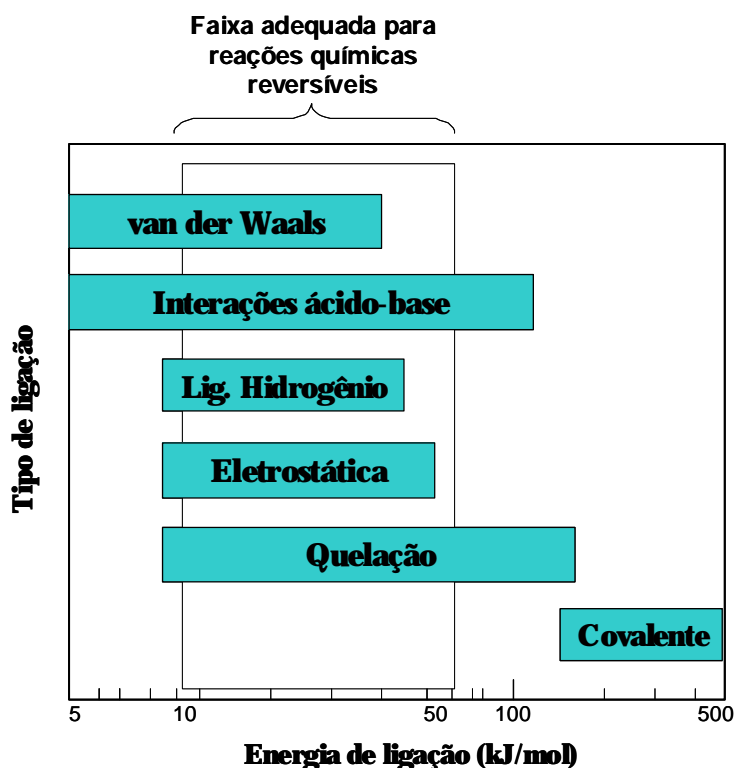


Figura 3.4. Intervalo de energias de ligação para reações de complexação usados em processos de separação (JOHNSON *et al.*, 1987).

Poucos trabalhos são reportados a respeito de outros metais de transição além da prata. O estudo realizado por BAI *et al.* (1998), se destaca por ser um estudo comparativo entre sais de metal de transição como Pd(II), Ru(III), Ir(III) e também a Ag(I). As membranas foram preparadas a partir da solubilização de baixas concentrações de cloretos de Pd, Ru e Ir e AgNO₃, em uma matriz de PPO. Os resultados de permeabilidade e seletividade ao propeno estão apresentados na Tabela 3.2. Os experimentos foram realizados na temperatura de 30±2 °C e pressão de alimentação de 2-4 bar.

Tabela 3.2. Dados de permeabilidade ao propano e propeno, seletividade e concentração do metal para membranas de PPO (BAI *et al.*, 1998)

Polímero	Permeabilidade (Barrer) ^a		Seletividade $\alpha_{\text{mix}} (\alpha_{\text{ideal}})$	Concentração do metal (% m/m)
	P _{C₃H₆}	P _{C₃H₈}		
PPO	6 (9)	1,7 (2,1)	3,5 (4,25)	-
Ru-PPO	8 (14)	1,6 (2)	5 (7,0)	0,05
Pd-PPO	12,5 (8,4)	2,4 (2,9)	5,2 (6,35)	0,63
Ag-PPO	4 (8,0)	0,9 (1,4)	4,5 (5,7)	1,0
Ir-PPO	(10)	(2)	(5,0)	0,7

^aOs dados em parênteses representam os resultados de permeabilidade a gases puros

Os melhores resultados são obtidos para as membranas contendo Ru (III) e Pd(II). Embora o aumento na seletividade das membranas contendo os sais caracterize o transporte facilitado, o ganho no fator de separação é muito pequeno. A baixa eficiência destas membranas pode também ser influenciada pela baixa concentração do sal, bem como a escolha do ânion cloreto. A diferença entre os valores encontrados para o desempenho na separação de misturas em relação aos gases puros pode ser explicada, segundo os autores, pelo aumento do volume livre causado pelas moléculas de olefina, facilitando o processo de difusão da parafina.

Posteriormente, os mesmos autores publicaram um trabalho semelhante usando o polímero etilcelulose (EC) com os mesmos sais, na concentração de 1% m/m. No entanto, nenhuma melhoria significativa foi obtida nas características de permeação do propeno (BAI *et al.*, 2000).

Estes autores também utilizaram como alimentação uma corrente contendo uma mistura de hidrocarbonetos C₁-C₅, com o objetivo de separar o propeno, componente em maior quantidade. Neste caso, uma melhoria mais significativa foi conseguida para a

membrana EC-Ag (5% m/m), com aumento de seletividade de 5,1 da membrana pura para 10,4 para a membrana contendo o sal.

O uso de sal de cobre para a complexação com olefinas, na forma de soluções e em resinas de troca iônica, já vem sendo estudado há algumas décadas (GILLIAND *et al.*, 1939; DUNLOP *et al.*, 1968; BECKMAN *et al.*, 1970; HIRAI *et al.*, 1985 apud HO *et al.*, 1988). Entretanto, o emprego do cátion Cu(I) como agente transportador em membranas sólidas foi testado por KIM *et al.* (2000). A membrana foi preparada adicionando-se o sal de cobre (II) e um agente redutor, trimetilfosfina, à solução contendo o polímero PVP. Este agente redutor promoveu a redução do cátion Cu(II) a Cu(I), estado de oxidação ativo para a complexação com olefinas. A presença da trimetilfosfina também evita a oxidação do Cu(I) a Cu(II) causada pela presença de oxigênio ou água no gás de alimentação. Os autores observaram que a seletividade ao propeno apresentou um máximo com a concentração do agente redutor, sugerindo a complexação deste com os cátions Cu(I), os quais se tornam menos disponíveis para a coordenação com a olefina. As membranas apresentaram seletividade ao propeno na ordem de 10 e foram estáveis no período de testes de 7 dias.

Outro trabalho que se destaca por apresentar um estudo sistemático de diferentes sais de metal de transição foi o realizado por DUARTE (2003). Neste, foram desenvolvidas membranas de PU contendo os seguintes sais para a separação de propano/propeno: AgCF₃SO₃, AgSbF₆, AgAsF₆, AgPF₆, AgBF₄, CoBr₂, Cu(CF₃SO₃)₂, ZnBr₂ e BiCl₃. No entanto, os resultados das análises de DRX, TGA, DSC e medidas de condutividade iônica indicaram que os sais de prata como mais adequados para o transporte de propeno.

3.2.2 Membranas contendo sais de prata

A comparação entre os dados encontrados na literatura quanto à permeabilidade e seletividade de olefinas por membranas de transporte facilitado deve ser feita com cautela. Alguns autores reportam seletividades baseadas na razão das permeabilidades de gases puros, enquanto outros utilizam a mistura de gases, que geralmente apresentam valores

menores. Também é importante verificar a pressão do lado permeado (atmosférica ou vácuo), bem como a presença de algum gás de arraste (BAKER, 2004).

Em trabalhos realizados por Pinnau e colaboradores (PINNAU *et al.*, 1997a, 1997b; PINNAU e TOY, 2001), foram investigados diferentes polímeros e sais de prata para a separação de misturas C₂ e C₃. Segundo os resultados obtidos, Tabela 3.3, a membrana de POE contendo 80% m/m de AgBF₄ apresentou melhor desempenho de separação. A seletividade desta membrana para a mistura C₃ foi superior a 4.000, fato atribuído às baixíssimas permeabilidades ao propano (abaixo do limite de detecção do equipamento). A diminuição na permeabilidade do propano é conferida ao aumento da rigidez das cadeias poliméricas com a incorporação do sal devido à formação de ligações cruzadas (MORISATO *et al.*, 2002).

No entanto, os valores de seletividade foram consideravelmente menores quando os testes de permeação foram realizados com a mistura dos gases. No caso da mistura etano/eteno, a seletividade diminuiu aproximadamente 45 vezes em relação aos gases puros. O elevado nível de sorção de eteno causaria um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, elevando a permeabilidade do etano através da matriz de POE.

DUARTE (2003), realizou um estudo comparativo entre os sais de prata, AgCF₃SO₃, AgSbF₆ e AgPF₆ para a separação de C₃. Uma das técnicas utilizadas para a escolha do sal mais adequado foi a condutividade iônica, que se relaciona à mobilidade dos cátions na matriz polimérica. Os testes em atmosfera de propeno mostraram uma maior condutividade iônica comparado aos testes realizados em atmosfera inerte. Este efeito foi atribuído a complexação dos cátions Ag(I) pelas moléculas de propeno que promove o enfraquecimento das interações entre o cátion e os grupos do polímero.

Os valores mais elevados de condutividade foram obtidos para o eletrólito contendo AgCF₃SO₃, que apresenta menor força de interação com o cátion Ag(I), facilitando sua complexação com as moléculas de propeno. O segundo sal mais adequado para ser usado como constituinte das membranas de separação propeno/propano foi o AgSbF₆, pois

apresenta características semelhantes ao triflato de prata. Os sais dos outros metais de transição apresentaram uma interação muito forte com os grupos doadores de elétrons das cadeias de poliuretano e, em consequência, baixos valores de condutividade iônica, sendo, portanto, impróprios para a produção das membranas. Em vista disso, o triflato de prata foi escolhido para ser testado na produção de membranas de transporte facilitado de propeno.

Tabela 3.3. Dados de permeabilidade e seletividade para olefina/parafina obtidos por PINNAU *et al.*, 1997a ($P_{alim} = 50\text{psig}$).

Polímero/Sal (% m/m do sal)	Permeabilidade (GPU)*				Seletividade	
	$P_{C_3H_6}$	$P_{C_3H_8}$	$P_{C_2H_4}$	$P_{C_3H_6}$	$\alpha_{\frac{C_3H_6}{C_3H_8}}$	$\alpha_{\frac{C_2H_4}{C_2H_6}}$
POE/AgBF ₄ (80)	48	0,012	15	< 0,01	4000	>1500
POE/AgBF ₄ (80) **	49	1,10	3,7	0,032	45	120
Pebax [®] 2533)/AgBF ₄ (80)			6,74	0,17		40
Herchlor [®] / AgBF ₄ (80)			26	< 0,01		>2600
Copolímero Herchlor [®] -óxido de etileno/AgBF ₄ (80)			110	< 0,01		>11000
Parel [®] 58/ AgBF ₄ (80)			32	< 0,01		3200
Parel [®] 58/ AgBF ₄ (80)**			30	0,21		140
Parel [®] 58/ AgBF ₄ (90)			220	< 0,01		>22000
POE/AgCF ₃ SO ₃ (80)	0,14	<0,01	0,29	0,27	>14	-
POE/AgSbF ₆ (80)			0,094	< 0,01		>9

*Permeabilidade aos gases puros; **valores para misturas contendo 50% v/v.

3.2.2.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO SAL

A permeabilidade do propeno depende fortemente da concentração de prata e está associada com a estrutura do eletrólito polimérico. O efeito da concentração de diferentes sais de prata foi avaliado por diversos autores.

YOON *et al.* (2000) estudaram polímeros de POZ e PVP contendo os sais AgCF_3SO_3 e AgBF_4 para a separação de C_3 . Os autores observaram um limite de percolação, sendo que a seletividade e permeabilidade somente apresentaram um aumento significativo após certa concentração de sal de prata, atingindo valores acima de 30 GPU.

Tanto o PVP quanto o POZ, contendo AgCF_3SO_3 ou AgBF_4 , apresentam tendências similares com o aumento da concentração do sal, sugerindo pouca influência da matriz polimérica nas condições experimentais empregadas. No entanto, o tipo de ânion apresenta significativo efeito no transporte facilitado do propeno, uma vez que os polímeros contendo o sal AgBF_4 apresentaram melhores propriedades de separação. Os autores não comentaram os motivos para estas diferenças, mas estes serão elucidados no decorrer dessa discussão.

O limite de percolação referente à concentração do sal também foi reportado por PINNAU e TOY (2001). Até a concentração de 33% m/m de AgBF_4 não houve nenhuma melhoria nas propriedades de transporte em relação à membrana de POE puro. Acima de 50% m/m do sal o comportamento de transporte facilitado foi evidenciado, aumentando simultaneamente a permeabilidade e seletividade ao eteno e ao propeno. Os autores concluem com estes resultados que os íons não se encontram livremente móveis na matriz polimérica, sugerindo que o transporte facilitado em eletrólitos poliméricos sólidos ocorra, provavelmente, pelo mecanismo de saltos, concordando com o modelo proposto por CUSSLER *et al.*, (1989). Como visto anteriormente, para que estes saltos ocorram, é necessário que os sítios estejam suficientemente próximos, existindo um limite de concentração de íons mínima, sustentando os resultados obtidos.

DUARTE (2003) avaliou o efeito da concentração de AgCF_3SO_3 em uma membrana de poliuretano para a separação de C_3 . A seletividade ideal apresentou um

aumento com a concentração do sal, atingindo valores próximos a 50 para uma concentração de 50% m/m. Análises de DRX indicaram que as membranas com concentrações a partir 30% m/m de sal apresentaram picos cristalinos, atribuídos ao empacotamento e orientação das cadeias poliméricas. Na membrana contendo 50% m/m de sal, foram observados picos característicos do sal, indicando que não ocorreu completa solubilização do AgCF_3SO_3 na matriz polimérica. O PU investigado é adequado para ser usado como eletrólito, já que elevadas quantidades de sal podem ser incorporadas à matriz polimérica sem que o limite de solubilidade do sal seja atingido.

Tabela 3.4. Dados de permeabilidade e seletividade ao propano e propeno para membranas de PU contendo sais de AgSbF_6 (SILVA, 2004)

Concentração do sal (% m/m)	Permeabilidade (Barrer)		Seletividade ao propeno	Dessorção de propeno ($\mu\text{mol/g}$ membrana)
	$P_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$P_{\text{C}_3\text{H}_6}$		
0	30,14	87,06	2,89	0
10	9,53	45,77	4,80	9,26
20	4,48	41,20	10,77	51,62
30	4,00	66,95	16,72	56,60

O estudo avaliando o transporte facilitado de propeno por membranas poliméricas de PU contendo sais de AgSbF_6 foi realizado por SILVA (2004). O comportamento em relação às propriedades estruturais e de transporte foi avaliado com o aumento da concentração do sal na matriz polimérica. O autor usou a técnica de dessorção de propeno à temperatura programada para evidenciar a interação das moléculas de propeno com os cátions Ag(I) . Os resultados, que podem ser observados na Tabela 3.4, demonstram que há um aumento na seletividade ao propeno com a concentração do sal, evidenciando o transporte facilitado e sua eficiência com a concentração dos sítios ativos de prata. Os testes de permeabilidade indicaram a melhoria das propriedades de transporte com a concentração do sal.

3.2.2.2 INFLUÊNCIA DO ÂNION

KIM *et al.* (2000), verificaram que a natureza do ânion tem grande importância na coordenação dos cátions Ag(I) com as olefinas. Testes realizados com três tipos de ânions diferentes, ClO_4^- , CF_3SO_3^- e BF_4^- , e dois polímeros, POZ e PVP, demonstraram que o ânion BF_4^- apresenta eficiência superior aos demais na separação de misturas propeno/propano. Os autores atribuíram este comportamento a forte ligação dos ânions ClO_4^- e CF_3SO_3^- com o cátion, inibindo a coordenação deste último com a olefina.

Estes mesmos sistemas foram avaliados em estudos realizados por CHOI *et al.*, (2001). Os autores concluíram que a força de interação entre o oxigênio do grupo carbonila dos polímeros e os íons prata segue a seguinte ordem para o sal: $\text{AgClO}_4 > \text{AgBF}_4 > \text{AgCF}_3\text{SO}_3$. No entanto, os testes de permeação revelaram uma maior seletividade ao propeno para os polímeros contendo o sal AgBF_4 .

A influência do ânion na formação de eletrólitos poliméricos de POE foi testada por SUNDERRAJAN *et al.*, (2001). A solubilidade de diferentes sais de prata no polímero foi calculada, encontrando-se a seguinte ordem: $\text{AgBF}_4 \gg \text{AgCF}_3\text{SO}_3 > \text{AgCF}_3\text{CO}_2 > \text{AgNO}_3$. Estes autores apresentam uma estimativa qualitativa da força do complexo Ag(I)-olefina em função do tipo de ânion, como mostrado na Tabela 3.5. No entanto, nenhum destes parâmetros deve ser considerado isoladamente.

Em princípio, quanto maior a força de interação Ag(I)-olefina maior a solubilidade da olefina no eletrólito polimérico. No entanto, as propriedades listadas na Tabela 3.5 não fornecem base suficiente para elucidar a tendência de um particular sal para dissolver em um polímero. A baixa solubilidade da olefina no filme contendo AgNO_3 é atribuída à baixa solubilidade deste sal no POE, sendo que esta pode ser relacionada à elevada energia de rede deste sal, dificultando a sua dissolução. Por outro lado, o ânion BF_4^- , de maior tamanho e baixa eletronegatividade, forma sais com menor energia de rede, dissolvendo-se facilmente na matriz polimérica e facilitando a complexação.

Tabela 3.5. Força de interação do complexo Ag(I) - olefina em função das propriedades do sal (SUNDERRAJAN *et al.*, 2001)

Propriedade	Interação Ag(I)-olefina
Tamanho do ânion	$\text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{BF}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{CF}_3\text{CO}_2^-$
Separação Ag(I)-ânion	$\text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{BF}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{CF}_3\text{CO}_2^-$
Densidade eletrônica do átomo doador	$\text{CF}_3\text{CO}_2^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{BF}_4^- > \text{NO}_3^-$
Parâmetro de maciez do ânion	$\text{NO}_3^- > \text{BF}_4^-$

Apesar da similaridade do tamanho e da energia de rede dos sais AgClO_4 e AgBF_4 , os eletrólitos poliméricos de POZ contendo estes sais apresentam diferenças significativas nas propriedades de transporte de gases. Estes efeitos foram estudados por KIM *et al.*, (2001a), que atribuíram este comportamento principalmente às mudanças na mobilidade segmental das cadeias, promovidas pelas ligações cruzadas transientes e pelo ancoramento de ânions pesados na cadeia principal do polímero. A permeabilidade do eteno foi significativamente menor para o sistema POZ/ AgClO_4 . No entanto, ambos eletrólitos apresentaram seletividades semelhantes.

Os eletrólitos de POZ contendo os sais AgClO_4 , AgBF_4 e AgCF_3SO_3 foram analisados por espectroscopia Raman e Infravermelho (IV). Os resultados demonstram que os eletrólitos contendo AgClO_4 e AgBF_4 apresentam força de interação semelhante e maior que o eletrólito contendo AgCF_3SO_3 .

Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e cálculos de simulação molecular foram realizados para elucidar o diferente comportamento dos eletrólitos POZ/ AgClO_4 e POZ/ AgBF_4 na permeação do eteno. Os valores de T_g para o dois eletrólitos aumentam com a concentração do sal. Este comportamento é atribuído às ligações cruzadas transientes entre o grupo carbonila do polímero e os íons prata e, também ao ancoramento dos sais metálicos na cadeia principal, restringindo a mobilidade do POZ. Este aumento da T_g foi mais acentuado para o eletrólito POZ/ AgClO_4 , e está relacionado a alguns fatores:

maior número de coordenação comparado ao eletrólito POZ/AgBF₄, aumentando a extensão das ligações cruzadas; maior massa molar do ânion ClO₄⁻ e menor comprimento de ligação Ag⁺ - ClO₄⁻, indicando que o grupo ClO₄⁻ fica mais preso à cadeia principal. Todos estes fatores restringem a mobilidade da cadeia polimérica, diminuindo a permeabilidade do gás neste eletrólito.

KIM *et al.* (2001b), empregaram a teoria do funcional da densidade para calcular as energias de complexação de dois sistemas, POE/AgNO₃ e POE/AgBF₄. O mecanismo de reação para as interações entre os íons prata e a olefina foi elucidado pelo cálculo da estrutura teórica do complexo prata-polímero na fase gás e as energias eletrônicas destas interações com as olefinas.

Os autores sugeriram duas possíveis estruturas para a interação do íon com a cadeia polimérica, conforme demonstrado na Figura 3.5. Pelos cálculos de energia livre de Gibbs, a estrutura representada pela letra (B) é mais favorável, sugerindo que este complexo seja predominantemente formado quando os sais de prata são dissolvidos na matriz de POE.

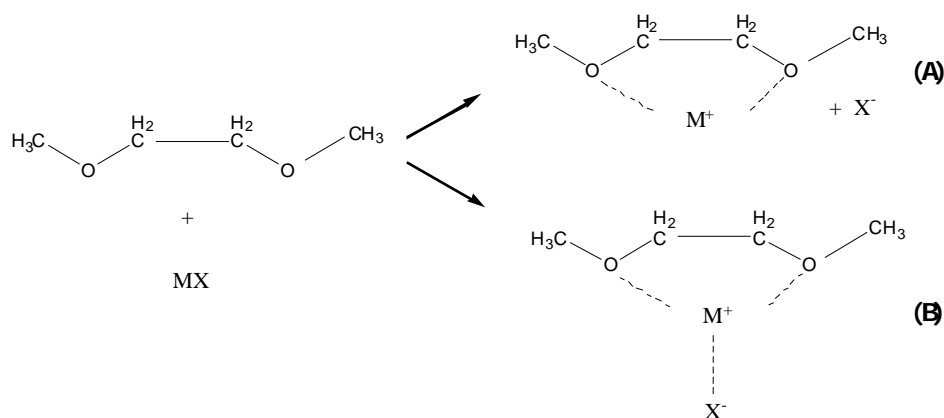


Figura 3.5. Estruturas das possíveis interações entre o polímero e o sal. (A) o sal está como íons livres e (B) pares iônicos em contato (KIM *et al.*, 2001b). M⁺=cátion, X⁻=ânion.

Comparando as distâncias entre o íon Ag(I) e os átomos de oxigênio do polímero, para os eletrólitos em questão, os autores verificaram uma leve diminuição no comprimento de ligação para o eletrólito POE/AgBF₄, indicando uma maior interação destes em

comparação ao POE/AgNO₃. Em relação à distância do íon Ag(I) com o seu respectivo ânion, o comprimento de ligação Ag-NO₃ é menor que o Ag-BF₄, resultando em uma maior força de interação, comportamento atribuído à maior energia de rede do sal AgNO₃.

Quando a molécula de eteno foi adicionada ao sistema polímero/sal, um novo complexo foi formado pela substituição de uma das ligações da prata pela molécula de olefina (Figura 3.6A). Este processo é um tipo de difusão sem ativação e as constantes de equilíbrio da reação para cada sistema demonstram que a complexação com a olefina é mais favorável para o sistema contendo o sal AgBF₄. Os autores sugerem que com a proximidade de uma nova molécula de olefina, há a substituição da olefina ligada ao cátion por esta nova molécula, ocorrendo um processo ativado através de um estado de transição, como mostrado na Figura 3.6B.

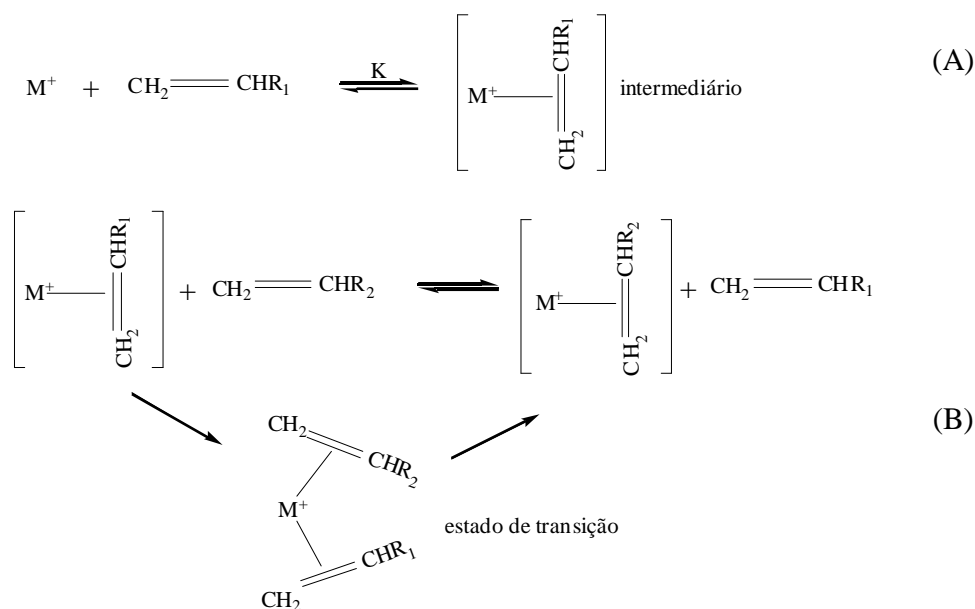


Figura 3.6. Mecanismo de transporte facilitado de eteno proposto por KIM *et al.* (2001b).

KIM *et al.* (2002), estudaram a influência do ânion na coordenação do cátion Ag(I) com o propeno e com o oxigênio da carbonila dos polímeros PVP e POZ. Os resultados de análises de IV mostraram que a força de interação entre os cátions Ag(I) e o oxigênio da carbonila, segue a seguinte ordem: AgBF₄ > AgCF₃SO₃ > AgNO₃. Enquanto que a

interação entre o cátion e o ânion, segundo análises de espectroscopia Raman, segue a ordem: $\text{AgBF}_4 < \text{AgCF}_3\text{SO}_3 < \text{AgNO}_3$. Estes resultados ajudam explicar o motivos pelos quais os eletrólitos poliméricos de AgBF_4 , que apresentam forte interação Ag(I) -oxigênio da carbonila e fraca interação entre seus íons, exibem uma maior solubilidade ao propeno, aproximadamente o dobro do valor encontrado para os eletrólitos de AgCF_3SO_3 .

Os autores concluíram por análises de IV que o deslocamento da banda referente ao grupo carbonila do polímero contendo o sal fornece uma medida da força de interação entre o íon Ag(I) e o polímero. Este deslocamento foi maior para o sistema contendo o sal AgBF_4 , sendo decorrente do enfraquecimento da dupla ligação do C=O pela coordenação com o Ag(I) .

Para avaliar a força de interação entre o cátion e o ânion, estes autores tentaram identificar os tipos de espécies presentes, como íons livres, pares iônicos ou agregados com um maior número de íons e grupos funcionais.

A formação de íons livres é mais favorável quando as interações cátion/ânion são mais fracas. Para os eletrólitos POZ/AgNO_3 e $\text{POZ/AgCF}_3\text{SO}_3$, a presença de íons livres ocorre até uma certa concentração, acima da qual há a formação de pares iônicos, verificado pela mudança no número de onda do espectro Raman destas espécies. Entre estes, o sal AgNO_3 apresenta uma concentração de pares iônicos bem mais acentuada, demonstrando que a força de interação entre o cátion e o ânion do AgNO_3 é muito mais forte. No caso do eletrólito POZ/AgBF_4 , foi observada, no mesmo intervalo de concentração, a presença predominante de íons livres, permitindo concluir que a interação entre estes íons é mais fraca. Este comportamento é condizente com as energias de rede destes sais.

Em relação à interação do cátion com a olefina, os resultados de IV dos eletrólitos expostos ao propeno indicam a complexação das moléculas de olefina com os íons Ag(I) . Os espectros também mostram o enfraquecimento das ligações C=O com o cátion pela coordenação deste último com a olefina, sugerindo que há uma competição do C=O e da

olefina pela complexação com o íon prata. Este comportamento ocorre para os eletrólitos contendo AgBF_4 e AgCF_3SO_3 , enquanto que para o AgNO_3 , não há evidências de complexação.

KIM *et al.* (2005a), utilizaram o polímero POZ contendo uma mistura de dois sais de prata, AgNO_3 com AgBF_4 ou AgCF_3SO_3 , para a separação de C_3 . A idéia de misturar dois tipos de sais surgiu de trabalhos já realizados com o poli(óxido de etileno) para aumentar a condutividade de eletrólitos poliméricos sólidos na área de condutores iônicos.

Os eletrólitos contendo misturas do sal AgNO_3 com AgBF_4 e com AgCF_3SO_3 , apresentaram maior seletividade ao propeno comparado às membranas contendo um único sal. Por outro lado, a permeabilidade ao propeno diminuiu continuamente com a concentração de AgNO_3 , enquanto que a permeabilidade ao propano apresentou um mínimo nas concentrações medianas, efeito atribuído à compactação estrutural dos eletrólitos. A presença de um sal de tamanho menor, no caso AgNO_3 , diminui o efeito de repulsão eletrostática causado por ânions maiores, como BF_4^- e CF_3SO_3^- , minimizando o afastamento das cadeias. Logo, o aumento de seletividade foi atribuído ao aumento da compactação estrutural resultante da formação de ligações cruzadas transientes entre as cadeias poliméricas promovida pela presença do AgNO_3 . Além disso, como o tamanho do propeno (4,68 Å) é menor que o do propano (5,06 Å), esta diminuição do espaçamento entre as cadeias leva a uma maior seletividade.

Um efeito antagônico na influência do ânion é o comportamento de redução dos íons prata. KIM *et al.* (2005c), estudaram este efeito e concluíram, pelos resultados de análises de UV e microscopia eletrônica de transmissão (MET), que a taxa de redução dos íons prata a prata metálica em eletrólitos de PVP segue a seguinte ordem: $\text{AgBF}_4 > \text{AgCF}_3\text{SO}_3 > \text{AgNO}_3$. A dependência do comportamento de redução da prata é interpretada em termos da força de interação do cátion com o seu ânion e com o oxigênio da carbonila do polímero. A relação entre as forças de interação do cátion Ag(I) com o polímero e com o seu ânion, apresenta ordem inversa, ou seja, o complexo que apresenta mais forte interação cátion/ânion exibe fraca interação cátion/polímero, ou vice-versa. Como o PVP possui

grupos doadores de elétrons, a intensidade da interação do íon prata com estes grupos pode levar à redução da prata. A explicação para a menor taxa de redução dos íons prata para o eletrólito contendo AgNO_3 é a forte interação entre os íons e a fraca interação com o polímero, resultando em uma baixa concentração de íons livres. Estes resultados foram confirmados por cálculos de energia de complexação e energia de dissociação, realizados por simulação molecular.

3.2.2.3 INTERAÇÃO DO METAL DE TRANSIÇÃO COM A MATRIZ POLIMÉRICA

Polímeros, tais como, poli(óxido de etileno) POE, poli(2-etil-2-oxazolina) POZ, poli(vinil pirrolidona) PVP, poliacrilamida, poli(metil vinil cetona) e acetato de celulose (AC) contêm grupos polares em suas cadeias e, por este motivo, são grandemente utilizados para dissolver sais de prata para o transporte facilitado de olefinas (JOSE *et al.*, 2002).

Diversos autores demonstraram que a coordenação do cátion nos polímeros POZ e PVP ocorre com o oxigênio da carbonila, enquanto que para o polímero POE a interação se dá com o grupo éter.

BAI *et al.* (1998) demonstraram que metais de transição como Ru(III), Pd(II), Ir(III) e Ag(I) se coordenam com os átomos de oxigênio do grupo éter, afetando a densidade eletrônica do anel aromático do PPO. Demonstraram também que a incorporação destes sais na matriz polimérica reduz o volume livre do polímero.

YOON *et al.* (2000) demonstraram, por análises de espectroscopias de infravermelho e de Raman, que os íons prata interagem com o PVP e o POZ através do oxigênio do grupo carbonila presentes nestes polímeros. Eles também constataram a presença de íons livres, pares iônicos e agregados de íons, de acordo com a concentração de sal na matriz polimérica.

No trabalho realizado por CHOI *et al.* (2001), as propriedades estruturais dos eletrólitos poliméricos contendo sais de prata foram avaliadas por espalhamento de Raios-X de alto ângulo (WAXS). Os polímeros testados também foram o PVP e POZ. Eles

observaram que as mudanças na temperatura de transição vítrea e as propriedades de transporte do propeno são fortemente relacionadas com as mudanças estruturais, resultantes da coordenação dos íons prata com o oxigênio do grupo carbonila dos diferentes polímeros.

Segundo os autores, as mudanças estruturais são causadas por ligações cruzadas formadas pelo cátion Ag(I) e o grupo doador de elétrons da cadeia polimérica. Tanto para o PVP quanto para o POZ, essas coordenações podem ser intermoleculares e intramoleculares, estando associadas a ligações cruzadas transientes e ligações do Ag(I) com os oxigênios do grupo carbonila do próprio polímero, respectivamente.

Com o aumento da concentração do sal há um aumento da T_g , sendo mais acentuado para concentrações mais baixas, devido ao aumento da força das ligações transientes que causam a contração da cadeia polimérica, diminuindo a mobilidade. A partir de uma certa concentração, o aumento torna-se menos intenso devido a um efeito competitivo entre a aproximação e o afastamento das cadeias provocado pelos ânions. Este comportamento foi verificado para os dois polímeros estudados.

No trabalho realizado por SUNDERRAJAN *et al.* (2001), o aumento da T_g não foi observado para o polímero PEO na presença de sais de prata $AgNO_3$ e $AgBF_4$. Os autores atribuem este comportamento à diminuição da cristalinidade deste polímero com o aumento da concentração do sal, verificado por DSC e DRX, compensando qualquer redução na mobilidade das cadeias promovida pela coordenação do cátion entre as cadeias adjacentes. Outra hipótese, que está baseada na teoria HSAB (“hard-soft acid base interaction”), foi levantada pelos autores, sugerindo que a ligação entre o oxigênio do grupo éter, que é uma base dura, com o cátion Ag(I), que é um ácido macio, não é forte o suficiente para influenciar significativamente a mobilidade segmental das cadeias, e em consequência, a T_g do polímero.

Estes mesmos autores construíram as isotermas de sorção do propano e propeno para o eletrólito POE/ $AgBF_4$. A sorção de propeno é 50 vezes maior que a de propano, confirmando o comportamento de transporte facilitado. O perfil da isoterma de sorção do

propeno atinge um máximo e torna-se constante, sugerindo saturação dos sítios de prata pelas moléculas de olefinas em pressões mais elevadas.

RYU *et al.* (2001) estudaram a interação dos íons prata com o polímero acetato de celulose (AC). Este polímero possui em sua estrutura átomos de oxigênio doadores de elétrons. Com a análise de IV, os autores concluíram que os íons prata se coordenam com o oxigênio do grupo C=O através da doação de elétrons do átomo de oxigênio para o orbital 5s do íon prata. Outra observação é a mudança da banda do grupo C-O do acetato, para frequências mais altas, atribuído ao aumento do comprimento da ligação C-O decorrente da ressonância da estrutura, como mostrado na Figura 3.7.

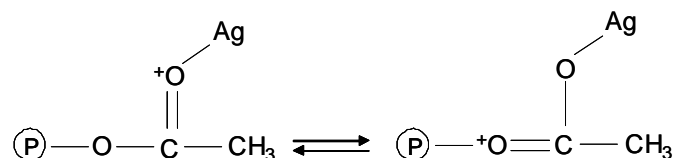


Figura 3.7. Representação esquemática da estrutura de ressonância do grupo acetato de ésteres celulósicos (RYU *et al.*, 2001).

No entanto, não foi observada a coordenação dos íons prata com o oxigênio do grupo éter. Outra evidência observada pela análise de IV foi a coordenação dos íons prata com a olefina, na membrana exposta ao propeno por alguns segundos. A ligação reversível da olefina também foi observada pelas mudanças do comprimento de onda no espectro de absorção de UV. Expondo a membrana ao propeno, obteve-se uma forte absorção no comprimento de onda de 230 nm. Quando esta mesma membrana foi exposta ao butadieno, a banda a 230 nm desapareceu, aparecendo outra em 260 nm, indicando a facilidade da troca de uma olefina por outra, já que, quando novamente exposta ao propeno, a banda em 230 nm reapareceu.

No trabalho de SILVA (2004), foi utilizada a técnica de espectroscopia de RMN para avaliar a interação do íon prata com o polímero no sistema PU/AgSbF₆. Os resultados indicaram que em concentrações até 20% m/m do sal houve interação do cátion metálico com o anel aromático do polímero, ocorrendo acima desta concentração a formação de

novas estruturas e diminuição da massa molar do polímero, indicativos de uma possível degradação da membrana.

Os trabalhos discutidos até aqui apresentam membranas cuja matriz polimérica é constituída de grupos doadores de elétrons que interagem com os íons prata. KIM *et al.* (2004a), utilizaram um polímero inerte, o poli(dimetil siloxano) (PDMS) na preparação de eletrólitos poliméricos contendo sais de prata (AgBF_4 e AgCF_3SO_3) para a separação propeno/propano. Os átomos de oxigênio dos polímeros polares desempenham um importante papel na dissolução do sal e no transporte facilitado da olefina, no entanto, podem também agir como agentes redutores da prata formando prata metálica. Para este estudo, o polímero PDMS foi escolhido por não possuir qualquer grupo funcional que possa se coordenar com os íons prata e também por ser altamente permeável a muitos gases. O sal fica disperso na matriz polimérica e a solubilização ocorre pelas ligações coordenadas da olefina com os íons prata por complexação- π .

Análises de espectroscopia Raman e Raios-X mostram que o sal não está dissolvido no polímero e sim disperso na forma de agregados iônicos.

Quando o eletrólito é posto em contato com o gás propeno, percebe-se a diminuição e supressão do sinal correspondente à fase cristalina, demonstrando a solvatação dos agregados iônicos a íons livres pela olefina. Os íons prata interagem com a dupla ligação da olefina enfraquecendo a ligação com seu contra-íon. Pode-se dizer então, que o propeno age como um solvente para o sal de prata, gerando íons livres, mais ativos no transporte facilitado de olefinas. Os ensaios de permeabilidade demonstram que a seletividade ao propeno aumenta com a concentração do sal e com o tempo de permeação. Para um breve período após o início do experimento, as membranas exibem baixa seletividade, pois os sais estão dispersos como agregados iônicos, sendo estes dissolvidos com o tempo de permeação pela coordenação das moléculas de propeno com os íons prata. Foi observado que os eletrólitos de PDMS são funcionais a qualquer concentração de sal, não apresentando um limite de concentração mínimo para que o transporte facilitado ocorra. A

estabilidade da membrana manteve-se constante no período de 7 dias, tempo total do experimento.

No mesmo ano, os autores publicaram um trabalho utilizando uma matriz polimérica contendo ligações C=C, ao invés de heteroátomos, que podem atuar como agentes redutores (KIM *et al.*, 2004b). A solubilização do sal ocorre pela coordenação do cátion Ag(I) com a dupla ligação do polímero, através de complexação- π . O polímero utilizado foi o poli(hexametileno de vinileno) (PHMV) contendo os sais AgBF₄, AgCF₃SO₃ e AgClO₄ para a separação de C₃. A coordenação da prata com a dupla ligação do polímero foi confirmada por análise de IV, que mostra o deslocamento do estiramento C=C para números de ondas menores nos eletrólitos. Por espectroscopia Raman foi possível estudar o comportamento do polímero com a concentração do sal. A formação de pares iônicos e de agregados só foi constatada a partir de concentrações do sal superiores a encontradas para polímeros como PVP e POZ, sugerindo a melhor solubilização do sal pelo PHMV devido provavelmente a complexação- π entre os íons prata e a ligação dupla do polímero. A membrana se mostrou estável durante o período de testes de 7 dias, mostrando que a redução dos íons prata é evitada quando o PHMV é usado como polímero.

KANG *et al.* (2006), constataram em trabalhos anteriores que apesar do sal AgNO₃ ser um agente complexante inativo no transporte de olefinas, não é facilmente reduzido. O AgNO₃ apresenta uma energia de rede elevada e menor distância entre os seus íons, comparado a outros sais comumente utilizados, impedindo que o íon prata se ligue ao polímero e também a olefina. Para induzir a dissociação do AgNO₃ em íons livres, foi utilizado o polímero PEP, que apresenta em sua estrutura grupos ftalatos como doadores de elétrons. Análises de espectrometrias Raman e fotoelétrica de Raios-X (XPS) demonstram que a formação de íons livres ocorre pela forte interação dos íons prata com o oxigênio dos grupos ftalatos. O eletrólito PEP/AgNO₃ apresentou melhor desempenho e estabilidade na separação de misturas propeno/propano comparado ao eletrólito POZ/AgNO₃.

3.2.2.4 ESTABILIDADE DOS ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS NA SEPARAÇÃO OLEFINA/PARAFINA

Entre os principais motivos de degradação de membranas contendo íons prata, destaca-se a redução da prata. Esta pode ser provocada pela exposição à luminosidade e atmosfera não inerte e também pela presença de grupos polares na matriz polimérica, que podem atuar como agentes redutores (KIM *et al.*, 2003a; KIM *et al.*, 2003b; JOSE *et al.*, 2001).

Para contornar estes problemas, a adição de agentes estabilizantes tem se mostrado como uma boa alternativa para aumentar a vida útil das membranas.

JOSE *et al.* (2001) adicionaram a eletrólitos poliméricos de PVP/AgBF₄, ésteres orgânicos como ftalatos, Figura 3.8, para atuar como agentes de estabilização na separação de propeno/propano. Os resultados de permeação demonstram que a presença destes agentes melhora o desempenho das membranas.

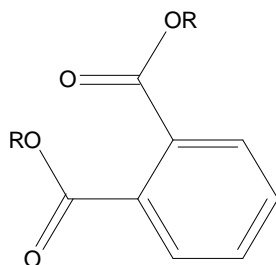


Figura 3.8. Fórmula estrutural da família dos ftalatos, R pode ser grupos alquila ou fenila

Em um trabalho posterior, JOSE *et al.* (2002) estudaram a influência de agentes estabilizantes como ftalatos, etileno carbonato, glicerol e sacarose no desempenho e estabilidade de membranas contendo AgBF₄ em dois polímeros, PVP e POZ, para a separação de misturas propeno/propano. A eficácia dos ftalatos em manter o desempenho das membranas foi verificada, enquanto que o glicerol e a sacarose se mostraram ineficientes, acelerando ainda mais a formação de nanopartículas de prata, conforme constatado por microscopia eletrônica de transmissão e escurecimento das membranas. A estabilização dos íons prata é atribuída à forte interação destes íons com átomos de

oxigênio dos grupos ésteres, facilitando a dissociação dos sais de prata e, desse modo, melhorando a permeabilidade do propeno.

Outro trabalho usando ftalatos para melhorar a estabilidade das membranas contendo sais de prata na separação de propeno/propano, foi realizado por KIM *et al.* (2005b). Segundo os autores, a adição destes estabilizantes inibe a deterioração da membrana e mantém o seu desempenho por um longo período de tempo. Os ftalatos são capazes de se ligar aos íons prata formando um quelato, melhorando a estabilidade e desempenho das membranas. Há um limite de concentração destes estabilizantes, uma vez que pequenas quantidades são insuficientes e quantidades muito elevadas prejudicam a permeabilidade das olefinas. Estes autores fizeram diversos testes com diferentes polímeros e sais demonstrando a eficiência do uso destes estabilizantes na separação de misturas propeno/propano.

A influência do tipo de ftalato foi testada usando-se quatro tipos de estabilizantes, dimetilftalato, dioctilftalato, dibutilftalato e difenilftalato. Os resultados estão na Tabela 3.6.

A adição de ftalatos mantém o desempenho das membranas contendo sais de prata por um período de 100 horas, evidenciando a ação desses compostos na estabilização dessas membranas. No entanto, seu uso é limitado, pois estes compostos são prejudiciais aos seres humanos e apresentam baixa solubilidade na matriz polimérica (KANG *et al.*, 2004).

Um dos poucos trabalhos avaliando a estabilidade dos eletrólitos poliméricos com o aumento da temperatura foi realizado por KIM *et al.* (2003a). A permeabilidade do eletrólito PVP/AgBF₄ apresentou um decréscimo com o aumento da temperatura. Análises de UV e microscopia de força atômica indicaram a formação de prata metálica nos eletrólitos expostos a temperaturas superiores a 60°C.

Para investigar a complexação das moléculas de olefinas com os íons prata, os autores fizeram análise de IV comparando as áreas das curvas correspondentes ao número

de onda da complexação da olefina com o cátion Ag(I). A intensidade dos picos diminui com o aumento da temperatura, indicando o decréscimo da complexação das moléculas de propeno com íons Ag(I). A atividade do transportador diminui moderadamente com a temperatura até 60°C, sendo que quase totalmente desativado a temperaturas igual ou superior a 70°C.

Tabela 3.6. Permeabilidade e seletividade de membranas PVP/AgBF₄ contendo diferentes tipos de agentes estabilizantes na concentração de 2% m/m (KIM *et al.*, 2005b)

Tipos de ftalatos	Permeabilidade PC ₃ H ₆ (GPU)		Seletividade C ₃ H ₆ / C ₃ H ₈	
	1 hora	100 horas	1 hora	100 horas
Sem estabilizante	40	25	65	35
Dimetilftalato	45	42	75	84
Diocetilftalato	49	47	108	123
Dibutilftalato	54	51	78	90
Difenilftalato	59	56	109	130

Os autores também relataram uma mudança de inclinação na curva de permeabilidade do propeno em temperaturas próximas a 70°C. Em temperaturas mais baixas, eles associaram este decréscimo de permeabilidade a baixa concentração de propeno coordenado aos íons prata. Na região de temperaturas mais altas, este efeito foi atribuído à desativação dos íons Ag(I) pela formação de prata metálica.

Estes mesmos autores avaliaram o efeito da adição de HBF₄ nas membranas de POZ/AgBF₄ na prevenção da fotorredução dos íons prata a prata metálica (KIM *et al.* 2003b). A reação reversível de redução do íon prata pode ocorrer na presença de pequenas quantidades de água com a geração de íons H⁺. Logo, a adição de um ácido contendo íons H⁺, que atua como um doador de prótons, desloca o equilíbrio para a formação de íons

Ag(I), prevenindo a formação de prata metálica. Este efeito foi claramente comprovado pela exposição dos eletrólitos POZ/AgBF₄ com e sem adição HBF₄ à luz ultravioleta por determinados tempos. A membrana sem o HBF₄ exibe um súbito aumento na permeabilidade e decréscimo da seletividade ao eteno após 2 horas de irradiação UV. Por outro lado, a seletividade ao eteno da membrana contendo o ácido, foi mantida constante com o aumento do tempo de exposição ao UV.

A formação de prata metálica foi verificada pelo acompanhamento da banda formada no comprimento de onda de 420 nm no espectro de UV. A absorção neste comprimento de onda é atribuída à presença de prata metálica e a intensidade da banda está relacionada às quantidades de partículas de prata presentes. Estes resultados confirmam que a presença do HBF₄ minimiza a formação de prata metálica, responsável pela queda do desempenho e instabilidade das membranas.

Também ocorre uma mudança de coloração da membrana de amarelo para marrom e eventualmente para preto brilhante para a membrana sem o ácido, que está diretamente relacionada ao grau de redução do metal.

No entanto, a adição de um excesso de HBF₄ tem um efeito negativo no transporte facilitado da olefina, pois tanto a permeabilidade como a seletividade diminuem. Isto pode ocorrer devido a competição entre a olefina e o ânion BF₄⁻ pelo cátion Ag⁺.

KANG *et al.* (2004), usaram um polímero contendo grupos ftalatos, o poli(etileno ftalato), na formação de eletrólitos poliméricos contendo AgBF₄ para a separação propeno/propano. Como comparação, foram preparados eletrólitos de POZ/AgBF₄ na mesma concentração. A permeabilidade e a seletividade foram constantes para um experimento de 150 horas, demonstrando a estabilidade do agente transportador no sistema PEP/AgBF₄. O mesmo não foi observado para o sistema POZ/AgBF₄, onde a permeabilidade e seletividade caíram com o tempo, indicando a desativação do agente transportador pela formação de prata metálica.

A presença de prata metálica foi confirmada por análises de microscopia eletrônica de transmissão, mostrando uma maior quantidade e tamanho das partículas de prata formadas no eletrólito POZ/AgBF₄. A interação do oxigênio da carbonila com o cátion Ag(I) é muito mais forte para o polímero PEP, visto pelos resultados de IV, que demonstram um deslocamento do número de onda bem maior para este polímero. A forte interação do cátion com os grupos ftalatos do polímero, formando quelatos estáveis, mantém o estado de oxidação da prata e, portanto, sua atividade como agente transportador da olefina. A interação da prata com o PEP está mostrada na Figura 3.9.

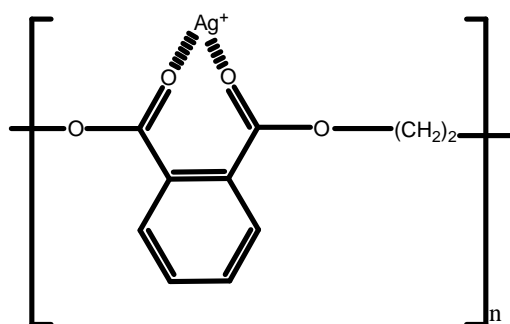


Figura 3.9. Interação da prata com o polímero PEP

Liu *et al.* 2004, estudaram a estabilidade de membranas de POE contendo AgBF₄ quanto às condições de operação. Eles estudaram a influência da temperatura e pressão de alimentação na permeabilidade e seletividade das membranas. A membrana se mostrou instável nos testes de variação destas duas condições de operação, sendo a queda de permeabilidade irreversível. Os autores não discutem as possíveis causas destas observações.

3.2.3 Nanopartículas de prata como agentes transportadores

O uso de nanopartículas (Nps) de prata como agentes transportadores de propeno é uma aplicação da nanotecnologia ainda pouco reportada na literatura. Nesta seção serão apresentadas as principais metodologias de síntese, conceitos e propriedades de nanopartículas metálicas, bem como o emprego de Nps como agentes transportadores de propeno.

Por definição, nanopartículas são materiais que apresentam diâmetro compreendido entre 1 e 100 nm. As propriedades físicas e químicas de materiais quando diminuídos nesta escala podem ser bastante diferenciadas comparadas às propriedades em escala macroscópica (bulk). Estas características conferem a estes materiais grande importância e aplicação no campo da nanotecnologia. A prata metálica, por exemplo, é geralmente inerte como agente transportador de propeno, contudo, torna-se extremamente ativa quando levada à escala nanométrica (MURRAY *et al.*, 2000).

Existem diversos fatores responsáveis pelas mudanças das propriedades dos nanomateriais, sendo um deles relacionado às características de sua superfície. Quando um material na escala nanométrica tem sua relação área/volume aumentada substancialmente os sítios ativos ficam mais expostos e o número de átomos presentes na superfície do material é da ordem daqueles presentes no seu interior. Por estarem mais próximos à superfície, estes átomos apresentam uma reatividade diferenciada (TORRE, 2007; CAMILO, 2006; MOYA, 2008). Neste ponto, devem ser ressaltadas as diferentes morfologias, onde atividades e seletividades são fortemente afetadas pelo tamanho e forma das nanopartículas.

Alguns metais como Ag, Au e Cu quando reduzidos à escala nanométrica apresentam diferentes colorações de acordo com o seu tamanho, exibindo absorvâncias bem definidas no espectro visível, denominadas de banda *plasmon*. Estas bandas de absorção estão associadas à oscilação plasmônica, uma oscilação coletiva dos elétrons de condução resultante da aplicação de um campo eletromagnético externo. O campo elétrico induz a formação de um dipolo na nanopartícula, com conseqüente surgimento de uma força restauradora que tenta compensar estes efeitos, gerando uma oscilação eletrônica em um comprimento de onda específico. A frequência de oscilação dos elétrons, e conseqüentemente o espectro de absorvância, dependem de diversos fatores incluindo tamanho e forma das Nps e natureza do meio que as circunda, entre outros (LIZ-MARZÁN, 2004, 2006; KELLY *et al.*, 2003).

As propriedades únicas destes materiais nanoestruturados associados à versatilidade em que podem ser sintetizados abrem um campo imenso para pesquisas dentro da nanociência e nanotecnologia. Existem vários métodos utilizados para a síntese de nanopartículas, podendo ser divididos em físicos e químicos. Métodos físicos são aqueles em que o metal é subdividido até uma escala menor de tamanho por processos de vaporização/resfriamento. Métodos químicos são aqueles em que o material em escala nanométrica é obtido através do crescimento controlado até o tamanho desejado. Os métodos químicos são mais largamente utilizados, pois permitem um maior controle do tamanho das nanopartículas e homogeneidade, uma vez que as reações ocorrem a nível molecular (ROCOUX *et al.*, 2002; OZIN, 1992). A mudança de qualquer variável de síntese, como por exemplo, temperatura, concentração do precursor, presença e concentração de agentes redutores e passivantes, entre outros, pode promover a formação de materiais totalmente distintos.

Dentre os métodos químicos, há uma variedade de metodologias disponíveis, tais como: redução química de sais metálicos, sistemas envolvendo micelas, decomposição térmica, sonoquímica, síntese fotoquímica, método sol-gel, entre outros (ROCOUX *et al.*, 2002; MOYA, 2008; GEDANKEN, 2004; HIRATSUKA *et al.*, 1995; SUN *et al.*, 2003).

No presente trabalho, foram utilizadas as seguintes metodologias: redução química de precursores metálicos em meio aquoso e orgânico utilizando estabilizantes eletrostáticos (citrato de sódio) e estéricos (PVP), síntese fotoquímica e sonoquímica. A seguir são abordados os principais fundamentos destas metodologias de síntese.

Redução química de precursores metálicos

A redução química de precursores metálicos é o método mais largamente utilizado na síntese de nanopartículas. Este método consiste na formação de colóides em condições de supersaturação pela adição de um agente redutor ao meio reacional, que pode ser aquoso ou orgânico. Este processo é constituído de etapas de nucleação, crescimento e aglomeração das partículas. Os produtos da precipitação são pouco solúveis e a etapa de

crescimento deve ser bem controlada para garantir a formação de produtos em escala nanométrica. É imprescindível que a etapa de nucleação ocorra em condições de supersaturação da solução, pois é necessário que se forme um grande número de centros de nucleação em um período curto de tempo (MURRAY *et al.*, 2000).

A etapa limitante do crescimento dos núcleos após sua formação é a difusão, onde os gradientes de concentração e a temperatura da reação são muito importantes na determinação da taxa de crescimento das nanopartículas. Para se obter nanopartículas monodispersas e com estreita faixa de distribuição de tamanhos, todos os núcleos devem ser formados praticamente ao mesmo tempo e o subsequente crescimento deve proceder sem a ocorrência de nucleação e aglomeração das partículas (GONSALVES *et al.*, 2000). As pequenas partículas tendem a se agregar para formar cristais termodinamicamente mais estáveis. Para controlar o mecanismo de crescimento das nanopartículas e evitar a sua aglomeração, normalmente são adicionados agentes estabilizantes que induzem os seguintes efeitos: i) estabilização por repulsão eletrostática, onde as nanopartículas se repelem por apresentarem a superfície eletricamente carregada; ii) estabilização por impedimento estérico, onde as nanopartículas são recobertas por agentes passivantes evitando o contato das mesmas. Diversos compostos são utilizados como agentes passivantes, como por exemplo, surfactantes, polímeros, moléculas orgânicas que apresentem características hidrofílicas e hidrofóbicas, entre outros.

Estabilizantes por repulsão eletrostática são utilizados em soluções aquosas, sendo os sais de citrato mais largamente empregados. No entanto, as nanopartículas estabilizadas por este método apresentam larga distribuição de tamanho e tendência à aglomeração com o tempo (MASALA e SESHADRI, 2004).

Nanopartículas estabilizadas por agentes passivantes (impedimento estérico) são geralmente mais estáveis, uma vez que a presença de compostos mais volumosos ligados a superfície das nanopartículas produzem uma camada protetora que impede a aproximação das mesmas. Estes estabilizantes podem ser usados tanto em meio aquoso como em meio orgânico, sendo que a estabilidade das nanopartículas formadas irá depender, além de

outros fatores, da espessura da camada protetora, que por sua vez é definida pelo tamanho e natureza das moléculas adsorvidas na superfície (ROUCOUX, *et al.*, 2002).

Agentes estabilizantes que possuem grupos com diferentes polaridades apresentam alta capacidade de solubilização em diferentes solventes orgânicos, facilitando a síntese de nanopartículas neste meio. A parte polar destes compostos interage com a superfície das nanopartículas enquanto que a parte apolar é solubilizada pelo solvente orgânico.

Um dos agentes passivantes bastante utilizado é o polímero poli(vinil pirrolidona) (PVP), por este apresentar átomos de nitrogênio e oxigênio que interagem com o metal e por ser solúvel em alguns solventes orgânicos. Estudos na literatura demonstram que a massa molar e a concentração de PVP utilizado como passivante tem influência na forma e tamanho das nanopartículas formadas. Moléculas maiores conferem maior blindagem à nanopartícula, resultando num sistema de menor tamanho médio (TSUJI *et al.*, 2006). SILVERT e colaboradores (1996) constataram que a elevada razão estabilizante/cátion metálico resulta em nanopartículas de tamanho menor, uma vez que, logo após a formação dos núcleos o PVP adsorve na superfície formando a camada protetora que impede o crescimento dos cristais. O polímero PVP também pode agir como agente redutor da prata, pela forte interação entre o grupo amida do PVP e os íons prata.

Método sonoquímico

Outro método para a síntese de nanopartículas é a redução através de ultra-som, ou síntese sonoquímica. Este método é bastante simples e está baseado no fenômeno físico de cavitação acústica, provocando perturbações no meio durante o processo de sonicação. A propagação das ondas sonoras no meio causa a formação, crescimento e colapso de microbolhas que são responsáveis pela formação das nanopartículas. Quando essas microbolhas atingem o seu tamanho máximo, momentos antes do colapso, a pressão interna é menor que a pressão do meio líquido, resultando na implosão. Condições drásticas de temperatura e pressão (superiores a 5000 K e 1000 atm, respectivamente), são atingidas durante a cavitação, que conferem propriedades únicas a este método. Essas sucessivas

implosões ocorrem em escala de nanossegundos com taxas de aquecimento e resfriamento da ordem de 10^{10} K.s⁻¹. Estes gradientes de temperatura e pressão gerados durante a cavitação induzem a formação de radicais, que, por sua vez, promovem a reação de redução química dos sais metálicos presentes no meio (GONSALVES *et al.*, 2000; ROUCOUX *et al.*, 2002; MOYA, 2008).

Método fotoquímico

Este método consiste em utilizar uma radiação ionizante para reduzir sais de metais de transição através dos radicais livres que são formados pela radiólise. Este método apresenta como vantagem a formação de um grande número de átomos instantânea e homogênea, favorecendo a formação de nanopartículas monodispersas. Diversos agentes redutores podem ser gerados durante o processo de radiação das moléculas presentes no meio. Por exemplo, a radiação UV pode gerar radicais H• e OH• pela radiólise da água (ROUCOUX *et al.*, 2002), radicais hidroperóxidos originados do poliuretano (WILHELM *et al.*, 1998, IRUSTA e FERNANDEZ-BERRIDI, 1999) e radicais C₄H₇O• originados do THF (CÍRKVA e HÁJEK, 1999). Estas espécies podem reagir com as moléculas em solução gerando novos radicais capazes de reduzir os íons metálicos.

Uma das formas de obtenção de filmes poliméricos contendo nanopartículas de prata é a geração *in situ* (na solução ou no filme polimérico), onde o polímero age como o próprio agente estabilizante (KIM *et al.*, 2007). Variáveis como temperatura, intensidade e tempo de radiação, espessura do filme, concentração do polímero e do agente precursor são importantes para o controle do tamanho e morfologia das nanopartículas (KANG e WU, 2006). Segundo SILVA *et al.* (2007), o tamanho das nanopartículas geralmente diminui com o tempo de exposição à luz ultravioleta.

Uma representação esquemática do processo de síntese das nanopartículas por radiação ultravioleta pode ser visto na Figura 3.10. Neste processo, os íons prata podem ser solubilizados pela matriz polimérica em interação com os grupos doadores de elétrons.

Estes íons são reduzidos sob irradiação UV, agregando-se para a formação das nanopartículas que são em seguida estabilizadas pelo polímero.

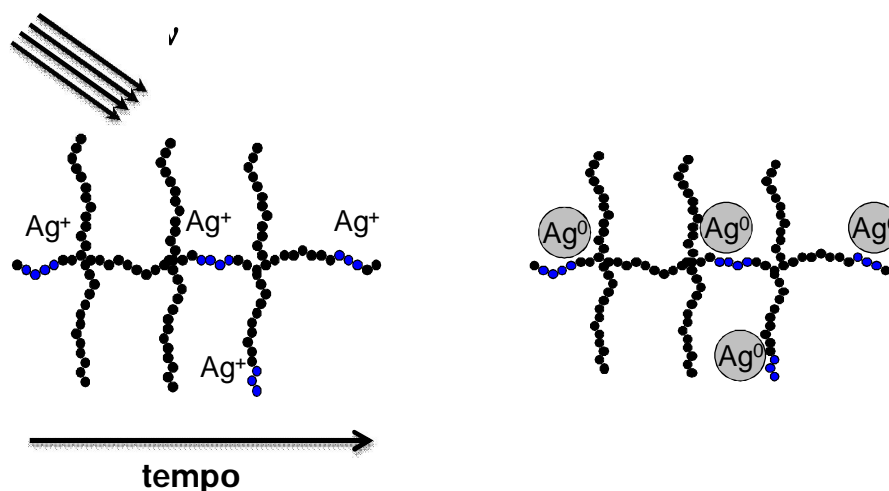


Figura 3.10. Desenho esquemático do processo de formação de nanopartículas in situ no polímero.

Os dois únicos trabalhos da literatura que empregam nanopartículas de prata como agentes transportadores de propeno utilizam nanopartículas comerciais, ou seja, a literatura não reporta a síntese “*in situ*” e posterior utilização de Nps de prata para a separação C_3 .

De acordo com KANG e colaboradores (2007, 2008), a nanopartícula de prata isolada não apresenta atividade de transporte de propeno, necessitando ser ativada por um agente externo para que fique positivamente carregada. KANG *et al.* (2008) utilizaram líquidos iônicos contendo ânions para ativar a superfície das Nps. Análises de XPS indicaram a presença de Nps positivamente carregadas. As membranas líquidas contendo as nanopartículas de prata apresentaram seletividade 17 para a mistura propeno/propano e se mostraram estáveis durante o período de 100 horas. Uma desvantagem associada a este processo é o emprego de membranas líquidas, que apresentam algumas limitações operacionais.

KANG *et al.* (2007) pesquisaram membranas de poli (etileno-propileno) contendo nanopartículas de prata comercial e o composto p-benzoquinona como aceptor de elétrons. A p-benzoquinona tem a finalidade de ativar a superfície das nanopartículas de prata

deixando-as positivamente carregadas. Análises de XPS na região da prata (Ag 3d_{5/2}) e do oxigênio (O 1s) do polímero indicaram a presença de Nps com superfície positivamente carregadas, uma vez que, segundo os autores, ocorreram mudanças nas energias de ligação destes átomos, sugerindo a transferência parcial de elétrons dos átomos de prata para os átomos de oxigênio do polímero. Foram realizadas análises de FTIR das membranas em atmosfera de propeno e vácuo. Os resultados indicaram a interação entre as Nps e o gás propeno, uma vez que a banda referente à vibração do estiramento C=C da molécula de propeno deslocou para números de onda maiores, permanecendo presente no espectro mesmo depois do processo de dessorção à vácuo. Os resultados dos testes de permeação para a mistura propeno/propano apresentaram valores de seletividade 11 e permeabilidade de 0,5 GPU. Estes valores permaneceram constantes sob 105 horas de experimento, sugerindo a estabilidade das Nps de prata na membrana.

4 Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta a metodologia experimental adotada no presente trabalho, bem como a descrição dos materiais e equipamentos de caracterização utilizados. A primeira parte deste capítulo corresponde à metodologia empregada para a síntese de membranas poliméricas contendo sais de metais de transição. Em uma segunda etapa deste trabalho de tese, foram investigadas nanopartículas de prata como agentes transportadores mais estáveis. Esta segunda etapa teve início no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia da Universidade de São Paulo, onde foi possível sintetizar e caracterizar nanopartículas de prata em meio aquoso. No Laboratório de Processos com Membranas da UFRJ, as nanopartículas de prata foram sintetizadas em meio orgânico. A metodologia experimental da síntese de nanopartículas em meio aquoso e orgânico está descrita no Apêndice A. Por fim, este capítulo apresenta a metodologia de síntese e caracterização de membranas poliméricas planas contendo nanopartículas de prata produzidas através da redução “in situ” no próprio polímero. Paralelamente a este estudo, foram preparadas membranas do tipo fibra oca compostas. A metodologia e os resultados referentes à preparação de membranas de fibra oca estão apresentados no Apêndice B.

4.1 Membranas contendo sais de metais de transição

Membranas planas contendo sais de metais de transição foram preparadas e avaliadas no transporte de propeno e propano. Paralelamente a este estudo foram preparadas membranas do tipo fibra oca compostas, visando sua posterior aplicação no

transporte facilitado de propeno. A morfologia das membranas obtidas em diferentes condições foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi obtida boa aderência entre a pele e o suporte, etapa importante para uma futura fabricação de membranas comerciais. Os resultados referentes à preparação de membranas de fibra oca estão apresentados no Apêndice B. No corpo do texto estão apresentados apenas metodologia e resultados obtidos para membranas planas.

4.1.1 Metodologia de síntese

As membranas planas contendo sais de metais de transição foram preparadas através da técnica de inversão de fase por evaporação de solvente. O polímero é solubilizado em um solvente apropriado e a solução é espalhada sobre um suporte. Este conjunto é exposto a uma atmosfera inerte de nitrogênio, para evitar a interferência do vapor de água presente na atmosfera. A formação da membrana ocorre pela evaporação do solvente com aumento gradativo da concentração de polímero (BAKER, 2004).

Os polímeros utilizados na preparação das membranas foram dois diferentes tipos de poliuretanos (PU) termoplásticos comerciais, fornecidos pela BASF/Brasil. O poliuretano PU-1, como será referido no texto, é um polímero à base de poliéster e plastificante bis-(2-butóxi-etil)ftalato, que apresenta como grupamento rígido o 4,4'-metileno-bis-diisocianato (MDI), como grupamento flexível poli(ol), poli(adipato de butandiol-hexanodiol) e um extensor de cadeia, 1,4-butanodiol.

O poliuretano PU-2 é um poliuretano termoplástico comercial à base de poliéster. Este polímero difere do PU-1 por apresentar como grupamento flexível um poli(éter), o poli(tetrahidrofurano), e pela ausência de plastificante. As fórmulas estruturais destes dois polímeros estão apresentadas na Figura 4.1.

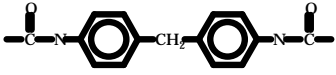
Isocianato	Poliol	Extensor de cadeia
MDI – 4,4'-metileno-bis-diisocianato	Poli(adipato de butila)	1,4 - Butanodiol
	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$
	Poli(tetrahidrofurano)	
	$\text{HO}-(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_n-\text{H}$	

Figura 4.1. Fórmulas estruturais dos compostos constituintes dos poliuretanos PU-1 e PU-2.

Os sais de metais de transição utilizados no presente trabalho foram: trifluorometanosulfonato de prata (AgCF_3SO_3), hexafluorantimonato de prata (AgSbF_6), trifluorometanosulfonato de cobre (I) (CuCF_3SO_3) e cloreto de cobalto (II) (CoCl_2), todos de grau analítico, adquiridos da Aldrich e utilizados como recebidos. Por simplicidade, sais de trifluorometanosulfonatos serão referidos neste trabalho por triflatos, da mesma forma como usualmente adotado na literatura.

Primeiramente, o polímero foi deixado em estufa à temperatura de 60°C por 24 horas para a remoção de umidade. Em seguida, foi preparada uma solução de PU 10% m/m, sendo utilizado como solvente o tetrahidrofurano (THF) de grau analítico e adquirido da Aldrich. Essa solução foi preparada em frasco âmbar e mantida sob agitação durante 24 horas ou até completa solubilização. Nessa solução foram adicionados os sais de metais de transição para se obter a concentração de 20% m/m do sal em base seca.

A adição dos sais de prata foi realizada dentro de uma câmara seca com atmosfera de nitrogênio e baixa luminosidade, pois os sais de prata são altamente higroscópicos e sensíveis à luz. Também foram usados frascos de cor âmbar envoltos em papel alumínio, visando minimizar a fotodecomposição do cátion Ag(I) à prata metálica e à óxidos de prata.

O triflato de cobre (I) apresenta alta instabilidade, ocorrendo a rápida oxidação de Cu(I) a Cu(II) na presença de oxigênio; por este motivo a sua adição à solução polimérica também foi realizada sob atmosfera de nitrogênio. As soluções contendo os sais de metais

de transição foram mantidas sob agitação durante aproximadamente 8 horas, garantindo completa dissolução do sal.

Após dissolução do sal, o frasco foi retirado da câmara seca e a solução imediatamente espalhada com o auxílio de uma seringa em uma placa de Teflon[®]. A placa foi mantida em um recipiente plástico envolto em papel alumínio sob atmosfera de nitrogênio, como esquematizado na Figura 4.2. A vazão de nitrogênio foi ajustada em aproximadamente $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, mantida por 48 horas para garantir a completa evaporação do solvente. As membranas foram transferidas para dessecadores permanecendo sob vácuo até a sua utilização para as análises de caracterização e permeabilidade ao propano e propeno. Os dessecadores foram cobertos com plástico escuro e guardados em locais protegidos da luz. Também foi preparada uma membrana de PU com ausência de sal, para ser usada como parâmetro de comparação.

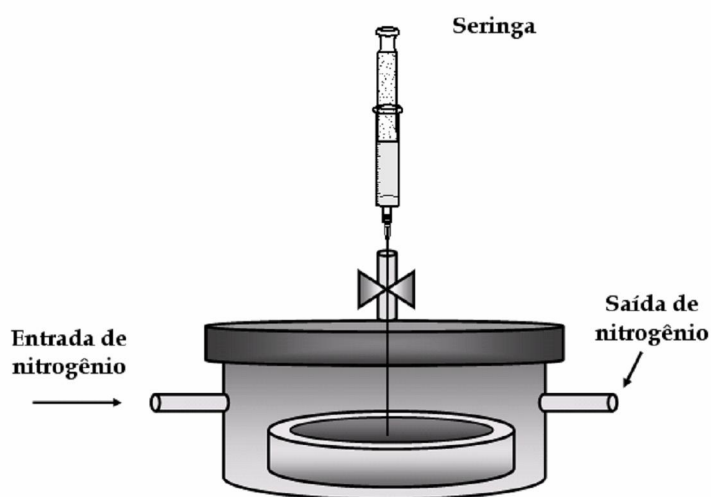


Figura 4.2. Sistema empregado para o espalhamento e secagem das membranas contendo os sais de metais de transição

4.2 Membranas contendo nanopartículas de prata

4.2.1 Metodologia de síntese

Para a preparação das membranas com nanopartículas de prata foi utilizado o polímero PU-2. O sal de prata utilizado como precursor na síntese das nanopartículas de prata foi o triflato de prata (AgCF_3SO_3), adquirido da Aldrich, com pureza >99,95% e usado como recebido.

A solução polimérica de PU-2 foi preparada conforme metodologia empregada para as membranas contendo sais de metais de transição. Após completa solubilização do polímero, quantidades previamente calculadas para se obter concentrações de 35, 55 e 75 % m/m do sal em relação ao polímero foram solubilizadas em THF e, posteriormente, adicionadas às soluções poliméricas. A solução resultante foi submetida à intensa agitação com o auxílio de um agitador ultrassônico Misonix XL2000 durante 30 minutos, operando com frequência de 22,5 kHz. Durante a agitação, a solução foi mantida em banho de gelo devido ao aquecimento resultante da forte agitação.

Esta solução foi espalhada sobre uma membrana de Nylon microporosa com diâmetro nominal de poro de 45 μm , de fabricação da Millipore. A membrana composta (suporte + pele) foi submetida à irradiação ultravioleta em uma capela para promover a formação das nanopartículas e evaporação do solvente simultaneamente. O sistema de irradiação ultravioleta é composto por quatro lâmpadas de vapor de mercúrio UV-C, 15 Volts cada (Phillips). A potência de irradiação foi medida por um radiômetro Cole-Parmer 9811-54. As membranas eram dispostas neste sistema de modo a receber sempre a mesma intensidade de radiação à temperatura ambiente, que foi de 9 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. O tempo de exposição foi de 12 horas para todas as membranas. Após este procedimento, as membranas foram armazenadas em dessecadores sob vácuo até sua avaliação e caracterização.

4.3 Caracterizações estruturais

Para um melhor entendimento da natureza estrutural das membranas sintetizadas e evidenciar os efeitos da presença do agente transportador na matriz polimérica, as seguintes técnicas de caracterização foram empregadas: difratometria de raios-X (DRX), termodesorção (TD), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia foto-eletrônica de Raios-X (XPS), espectroscopia eletrônica UV-Vis e Vis-NIR.

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro de Raios-X Rigaku modelo Miniflex com radiação de cobre ($\text{CuK} \alpha = 1,5418 \text{ \AA}$).

As análises de TD foram conduzidas em uma unidade equipada com microreator de quartzo, controlador de fluxo de gases Matheson 8274, e um espectrômetro de massas Balzers com quadrupolo Prisma QMS 200 conectado em linha. Uma determinada massa de membrana foi inserida dentro do reator cuja temperatura é controlada por um forno. O gás de interesse (propeno ou propano) foi alimentado ao reator por 30 minutos à temperatura ambiente, permitindo adsorção do gás pela membrana. Após este determinado tempo, a amostra foi submetida a um fluxo de gás hélio por 2 horas para retirar as moléculas de gás adsorvidas fisicamente na membrana. Em seguida, iniciou-se a análise de TD, sendo a amostra aquecida à taxa $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 60°C , sob fluxo de hélio. O patamar isotérmico de 60°C foi mantido até a dessorção completa do gás, cujo sinal era monitorado no espectrômetro de massas pelo acompanhamento do fragmento correspondente de cada gás. Em investigações sobre membranas contendo nanopartículas de prata, a adsorção do gás era feita na temperatura de 0°C , a temperatura posteriormente elevada a 120°C sendo então mantido o patamar isotérmico. O cálculo do número de moles de gás dessorvido foi obtido pela integração da curva de dessorção em função do tempo, permitindo calcular a razão molar de gás dessorvido por mol de prata.

As medidas de espectroscopia vibracional foram obtidas em espectrômetro FT-IR Spectrum 100 Perkin-Elmer com refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram registrados no intervalo de 4000 e 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} utilizando em média 16 varreduras por espectro.

A morfologia das membranas foi obtida em um microscópio eletrônico de varredura FEI Company Quanta 200 acoplado com EDS da Oxford Instruments, modelo Penta FETx3. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para visualização da seção transversal e em seguida metalizadas com uma camada de aproximadamente 300 Å de ouro.

As medidas de espectroscopia eletrônica de transmissão foram realizadas na Divisão de Metrologia de Materiais do Instituto de Metrologia (Inmetro). O microscópio utilizado foi um Tecnai G² Spirit, com tensão de aceleração de 120 kV e resolução em linha de 2 Å. As amostras foram preparadas utilizando um ultramicrotomo criogênico Leica EM FC6 no Laboratório de Biofísica da UFRJ. Os cortes foram realizados por uma faca de vidro e as amostras com espessura entre 70-90 nm foram coletadas em solução de sacarose e colocadas em grades de cobre de 200 mesh para posterior análise no microscópio.

As análises de XPS foram realizadas na Divisão de Metrologia de Materiais do Instituto de Metrologia (Inmetro). A análise destas amostras foi realizada usando uma estação de análise de superfícies da OMICRON utilizando um analisador hemisférico EAC2000 SPHERA e um canhão de Raios X DAR400 X-ray Source. O pico do C1s (284.6eV) foi tomado como referência para a calibração das amostras.

As medidas de espectroscopia eletrônica para amostras líquidas foram obtidas através de um espectrofotômetro UV/Vis da Jemway, modelo 6405 que opera na faixa de comprimento de onda de 190 a 1100 nm. Para as amostras sólidas foi utilizado um espectrofotômetro de fibra ótica Guided Wave, modelo 260. Os espectros foram registrados na região que compreende os comprimentos de onda de 350 a 2500 nm.

4.4 Medidas de permeabilidade

Para avaliar as membranas sintetizadas quanto às suas propriedades de transporte, testes de permeação ao propano e propeno puros foram realizados. Estes testes são importantes porque permitem relacionar a estrutura da membrana formada com as suas propriedades de separação, fornecendo um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos.

Os experimentos de permeabilidade foram conduzidos em uma unidade de permeação de gases, conforme ilustrado na Figura 4.3. Foram utilizados gases propano e propeno com teor de pureza de 99,5%, fornecidos pela empresa Linde.

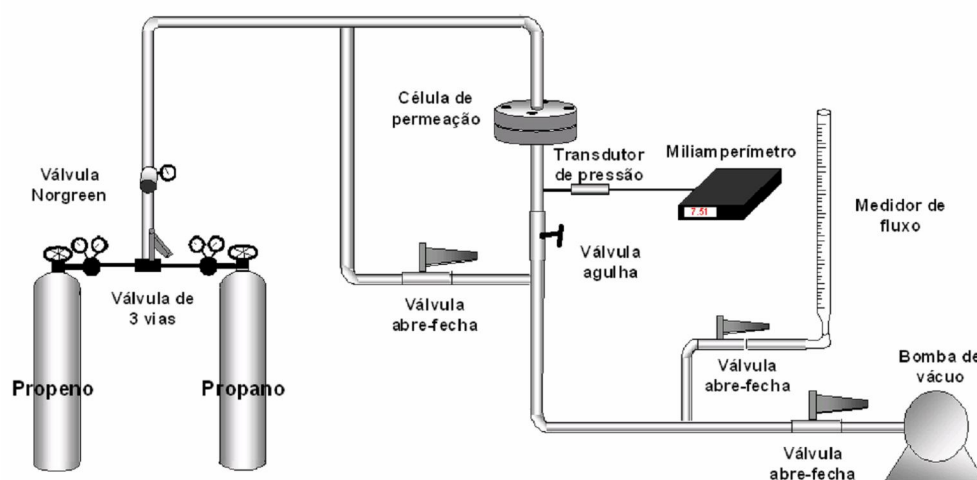


Figura 4.3. Representação esquemática do sistema de permeação de gases.

A membrana era cuidadosamente colocada na célula de permeação e, em seguida, fechada hermeticamente. Antes de se iniciar a aquisição de dados do permeado, o sistema era submetido a vácuo durante 15 minutos. Após o ajuste da pressão de alimentação do gás, o aumento de pressão do lado permeado era monitorado através de um transdutor de pressão, armazenando os dados de corrente elétrica em um sistema de aquisição de dados IQ Logger VmA-40. Esses dados eram convertidos em pressão através de uma curva de calibração do sistema.

A permeabilidade de uma membrana, padronizada para as condições padrões de temperatura e pressão, pode ser calculada pela seguinte equação:

$$(4.1) \quad \frac{P}{l} = \frac{dp}{dt} \left(\frac{V_{\text{sistema}}}{A \Delta p} \right) \left(\frac{T_{\text{CNTP}}}{T_{\text{amb}} \cdot p_{\text{CNTP}}} \right)$$

onde:

- $\frac{P}{l}$ é a permeabilidade da membrana por unidade de espessura l , freqüentemente denominada como coeficiente de permeabilidade, expressa em GPU (Gas Permeation Units, $1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{CNTP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$);
- dp/dt é a variação da pressão com o tempo, obtida por uma curva de calibração;
- Δp é a diferença de pressão através da membrana;
- A é a área da célula de permeação da membrana;
- p_{CNTP} e T_{CNTP} , são a pressão e a temperatura nas Condições Normais de Temperatura e Pressão;
- V_{sistema} é o volume do sistema;
- T_{amb} é a temperatura nas condições de operação.

A seletividade ideal das membranas (C_3H_6/C_3H_8) foi calculada pela razão entre as permeabilidades dos gases puros:

$$(4.2) \quad \alpha_{C_3H_6/C_3H_8} = \frac{P_{C_3H_6}}{P_{C_3H_8}}$$

5 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo de membranas de poliuretano contendo sais de metais de transição e nanopartículas de prata. Os eletrólitos produzidos foram testados e caracterizados com o objetivo de avaliar os seguintes efeitos: incorporação de sais de metais de transição na matriz do poliuretano, interação entre o íon de metal de transição e a molécula de propeno, propriedades de transporte dos diferentes sais de metais de transição na separação de propeno/propano e a estabilidade química da membrana contendo o íon Ag(I) como agente transportador. Para tanto, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: difração de Raios-X (DRX), análise de termodesorção (TD), espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrofotometria de UV-Vis e permeação de gases (PG).

Para caracterizar e avaliar o desempenho das membranas contendo nanopartículas de prata, também foram utilizadas as seguintes técnicas: espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS).

5.1 Membranas contendo sais de metais de transição

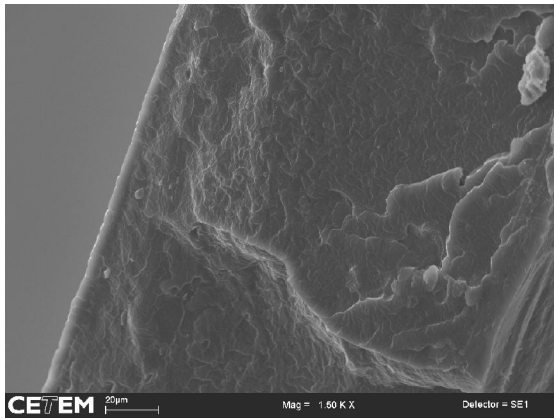
Com o objetivo de avaliar as propriedades de transporte de diferentes metais de transição, foram sintetizadas membranas de poliuretano contendo os seguintes sais: triflato de prata (I), hexafluorantimonato de prata (I), triflato de cobre (I) e cloreto de cobalto (II).

Todos estes metais apresentam interação com a dupla ligação da olefina e, portanto, são potencialmente aplicáveis em membranas de transporte facilitado. Os ânions triflato e hexafluorantimonato são adequados por apresentarem carga deslocalizada e permitirem maior solubilização do sal na matriz polimérica, conforme discutido anteriormente. Para todas as membranas, a concentração do sal no polímero foi de 20% m/m em base seca.

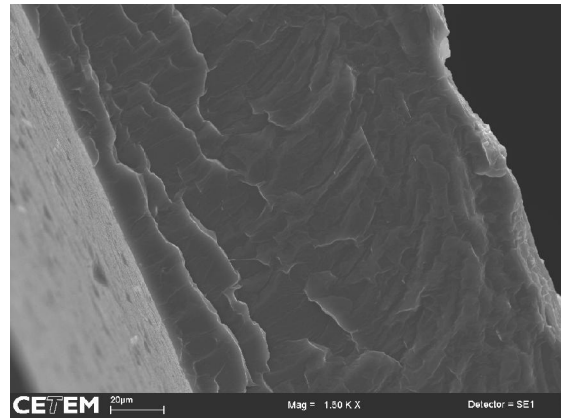
5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As membranas foram preparadas conforme descrito na seção 4.1.1 e a morfologia resultante foi avaliada através microscopia eletrônica de varredura e podem ser observadas na Figura 5.1

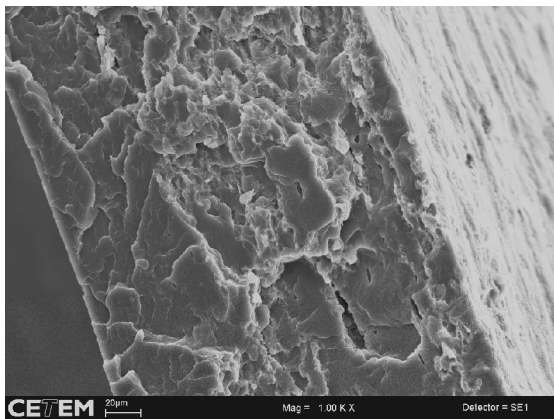
A morfologia da seção transversal das membranas das Figura 5.1A, Figura 5.1B e Figura 5.1C não apresentam fases segregadas, indicado que os sais de prata e cobre foram solubilizados na matriz polimérica. No entanto, a morfologia da membrana contendo o sal de cobalto apresentou heterogeneidades, como pode ser visto nas Figura 5.1D e Figura 5.1E. As esferas de cor mais clara são agregados do sal cloreto de cobalto não dissolvido na matriz polimérica, como evidenciado pelo espectro de EDS apresentado na Figura 5.1F. Conforme discutido anteriormente, o polímero deve se comportar como um solvente de elevada massa molar para o sal, o que não ocorreu para o sistema poliuretano e cloreto de cobalto. Por este motivo, foram descartadas futuras investigações sobre membranas contendo sais de cobalto.



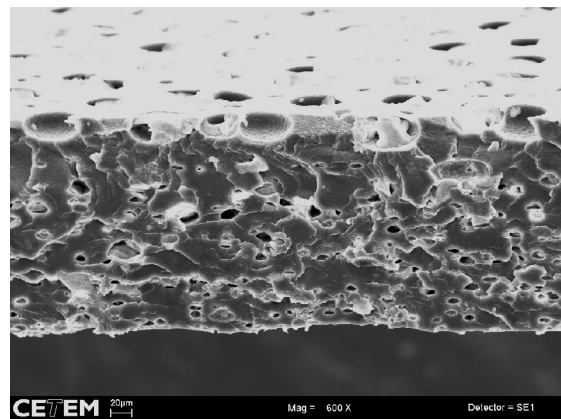
(A)



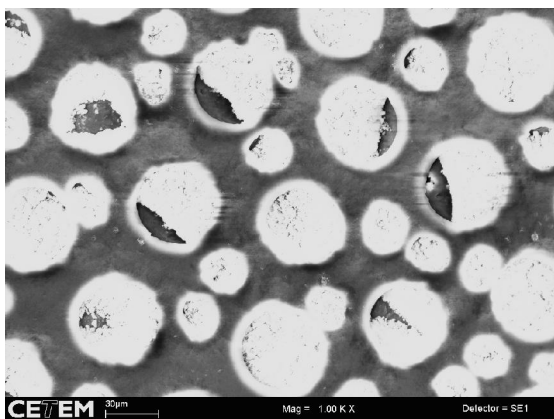
(B)



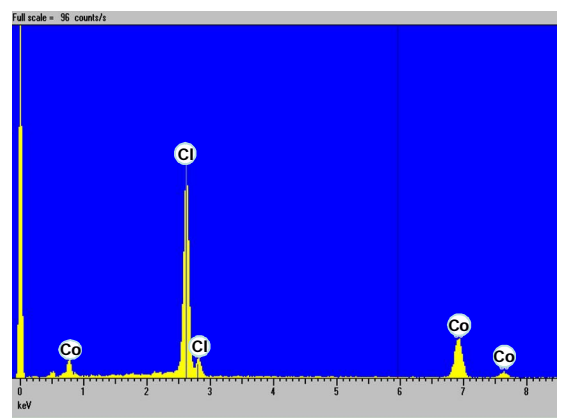
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 5.1. Imagens de MEV da seção transversal das membranas de PU-1 contendo 20% m/m dos sais AgCF_3SO_3 (A), AgSbF_6 (B), CuCF_3SO_3 (C), CoCl_2 (D), CoCl_2 – superfície (E), espectro de EDS de uma região no interior de uma esfera da imagem (E).

5.1.2 Difractometria de Raios X - DRX

A análise de DRX para as membranas contendo sais de metais de transição permite a investigação da cristalinidade do material resultante, fornecendo informações a respeito da solubilidade do sal no polímero, estrutura dos materiais cristalinos formados e modificações na cristalinidade do polímero devido à presença do sal. Foram realizadas análises de DRX das membranas contendo os sais AgCF_3SO_3 , AgSbF_6 e CuCF_3SO_3 , originadas de soluções contendo o sal na concentração de 20% m/m, bem como do polímero puro.

A Figura 5.2 mostra os resultados da análise de DRX da membrana de PU-1 puro (curva A) juntamente com os perfis de difração das membranas contendo os sais AgSbF_6 (B) e AgCF_3SO_3 (C). Como observado no perfil de difração da membrana de poliuretano puro, não é verificada a presença de fase cristalina, caracterizando o polímero investigado como material amorfo.

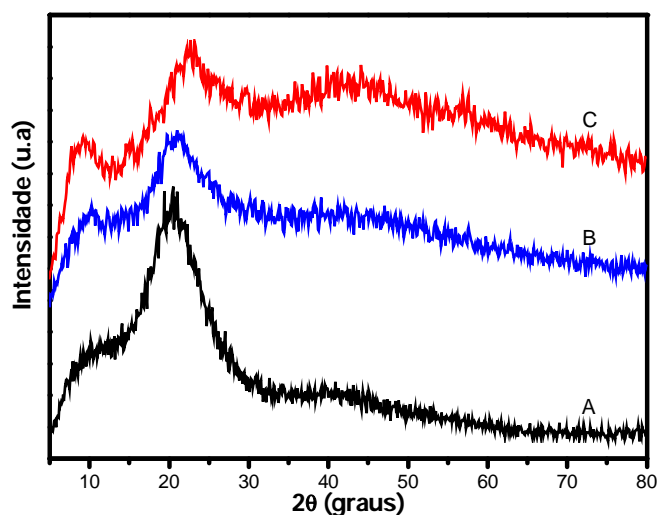


Figura 5.2. Difratogramas de Raios-X das membranas de PU-1 puro (A) e contendo 20% m/m dos sais AgSbF_6 (B) e AgCF_3SO_3 (C).

Para as membranas contendo os diferentes sais de prata também não foi possível identificar a presença de fases cristalinas. Estes resultados indicam a capacidade do

polímero de solubilizar de forma eficiente os sais de prata na concentração de 20% (m/m), em concordância com resultados obtidos por DUARTE (2003).

O mesmo comportamento não é verificado para a membrana contendo o sal triflato de cobre, como mostrado na Figura 5.3. O difratograma da membrana contendo o sal apresenta pequenos picos de difração, caracterizando o material como semicristalino. Nesta mesma figura, é possível comparar os perfis de difração da membrana e do sal CuCF_3SO_3 puro, sendo que os picos de difração obtidos para a membrana não são característicos do sal. A alteração dos picos de difração em relação ao sal puro sugere a solubilização parcial do sal de cobre na matriz polimérica. A presença de domínios cristalinos em meio à matriz amorfa do polímero pode ter ocorrido devido ao empacotamento e orientação das cadeias do poliuretano, decorrentes da incorporação dos íons.

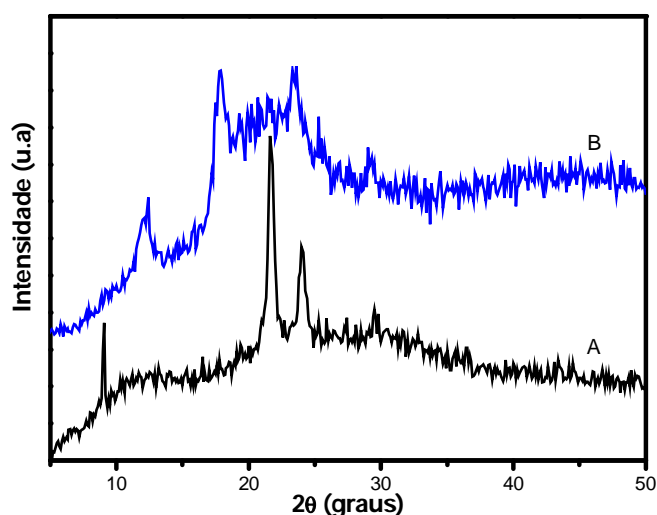


Figura 5.3. Difratogramas de Raios-X do sal CuCF_3SO_3 (A) e da membrana de PU-1 contendo 20% m/m deste sal (B).

5.1.3 Permeação de Gases

As propriedades de transporte das membranas contendo os sais de prata e cobre foram investigadas em testes de permeação de gases puros para pressão de alimentação de 2 bar e temperatura de 25°C. Os resultados de permeabilidade e seletividade ideal das

membranas de PU puro e contendo 20% m/m dos sais AgCF_3SO_3 , AgSbF_6 e CuCF_3SO_3 estão apresentados na Tabela 5.1. Nestes experimentos os dois poliuretanos PU-1 (poliéster) e PU-2 (poliéter) foram testados.

Como pode ser observado na Tabela 5.1, a incorporação de sais de prata em ambos os polímeros apresentou melhora significativa na seletividade ao propeno em relação à membrana de PU puro, evidenciando a eficácia do íon Ag(I) no transporte facilitado do propeno.

Comparando os resultados obtidos para as membranas contendo os sais de prata, a influência do ânion mostra-se significativa. O triflato, por ser um ânion mais volumoso e, por consequência, apresentar carga mais deslocalizada e menor energia de rede, tem menor interação com o cátion, deixando-o mais disponível para a complexação com a olefina. Esse comportamento está de acordo com o relatado por KIM *et al.* (2002).

Tabela 5.1. Dados de permeabilidade e seletividade para as membranas de PU puro e contendo 20% m/m dos sais CuCF_3SO_3 , AgSbF_6 e AgCF_3SO_3 .

Membrana	Permeabilidade (Barrer)		$\alpha_{\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8}$
	Propeno	Propano	
PU-1	192	92	2,1
PU-2	66	27	2,4
PU-1/ CuCF_3SO_3	79	30	2,6
PU-1/ AgSbF_6	50	8	6,3
PU-1/ AgCF_3SO_3	188	18	10,4
PU-2/ AgCF_3SO_3	109	10	10,9

Para a membrana contendo o sal de cobre, não foi observado um aumento significativo da seletividade, o que pode estar relacionado à instabilidade deste sal que leva facilmente a oxidação do Cu(I) à Cu(II) , perdendo sua capacidade de complexação com a

olefina. A partir destes resultados optou-se pelas membranas contendo os sais de prata para um estudo mais detalhado. Outra hipótese que pode ser formulada para explicar a baixa seletividade da membrana contendo o sal de cobre seria a força de complexação inadequada com a dupla ligação da olefina.

Observa-se, também, nestes resultados que os valores de permeabilidade ao propano para as membranas contendo os sais são menores se comparados com a membrana de PU. Esta redução deve-se a presença do íon metálico na matriz polimérica, que interage com grupos nucleofílicos presentes na cadeia polimérica e atua como agente de formação de ligações cruzadas transientes entre os segmentos da cadeia, diminuindo a mobilidade segmental e restringindo, portanto, o transporte dos gases. Segundo DUARTE (2003), com o aumento da concentração do sal, o enrijecimento e organização das cadeias são tão elevados que pode levar à formação de estruturas cristalinas, que são impermeáveis, reduzindo significativamente a permeabilidade. No caso do propeno, a diminuição da permeabilidade é menos acentuada, uma vez que é compensada pelo transporte facilitado promovido pela presença dos íons Ag(I). O saldo global destes efeitos resulta no aumento da seletividade ao propeno. Este efeito não é observado para a membrana de PU-2 contendo o sal de prata, uma vez que ocorre o aumento da permeabilidade ao propeno com a simultânea diminuição da permeabilidade ao propano. Possivelmente este comportamento deve-se à melhor solubilização do sal nesta concentração e/ou melhor interação entre o íon prata e os grupos doadores de elétrons presentes no PU-2. De fato, segundo a literatura, o oxigênio do grupamento éter é muito eficiente como doador de elétrons na formação de eletrólitos poliméricos (GRAY, 1991).

Com base nestes resultados, os sais escolhidos para uma melhor investigação foram os sais de prata AgSbF_6 e AgCF_3SO_3 .

5.1.4 Termodesorção - TD

A termodesorção é uma técnica freqüentemente utilizada na caracterização de espécies adsorvidas em catalisadores. Esta análise permite avaliar a interação do íon

metálico presente na membrana com o gás propeno, podendo ser empregada em estudos sistemáticos para verificação da influência da concentração do sal AgSbF_6 na sorção/dessorção do propeno em membranas de PU-1 (SILVA, 2004).

No presente trabalho, a influência do íon prata na sorção do propeno foi avaliada pela análise de TD das membranas contendo 20% m/m de AgCF_3SO_3 e AgSbF_6 . Os resultados estão apresentados na Figura 5.4. Consta também nesta figura o resultado da análise de TD do filme de PU-1 puro.

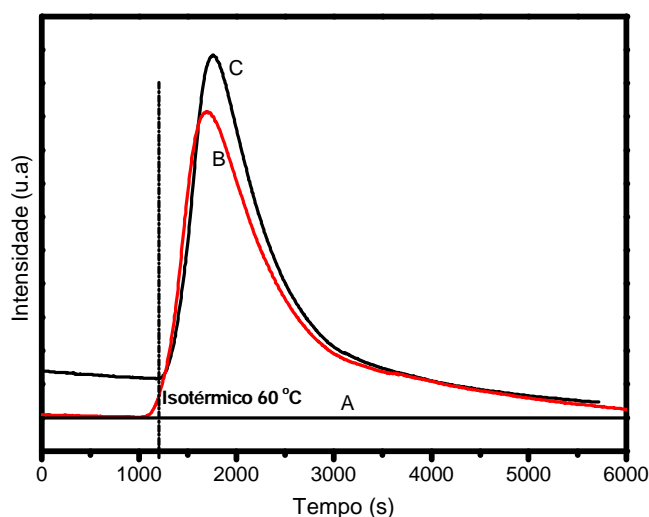


Figura 5.4. Termodessorção de propeno do filme de PU-1 puro (A) e das membranas contendo 20% m/m de AgSbF_6 (B) e AgCF_3SO_3 (C).

Neste experimento, o sistema é aquecido a uma taxa constante desde a temperatura ambiente até o patamar de 60 °C, sendo mantida esta temperatura até o final dos experimentos. Como observado nos perfis da Figura 5.4, a dessorção de propeno inicia em uma temperatura próxima a 60°C para ambas as membranas contendo os íons prata. É provável que também ocorram interações mais fracas entre a olefina e os íons prata, contudo, somente seriam detectáveis em temperaturas inferiores à ambiente.

As razões $\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_6}/\text{mol}_{\text{Ag}}$ obtidas para as membranas contendo AgCF_3SO_3 e AgSbF_6 foram 0,15 e 0,20, respectivamente, resultando em maior fração de sítios ativos para a membrana contendo o sal AgSbF_6 na faixa de temperatura entre 40-60°C.

Para a membrana de PU-1 puro não foi observada a dessorção de propeno, indicando que somente quando os íons prata estão incorporados na matriz polimérica ocorre a sorção/dessorção do gás propeno. Este efeito é uma constatação da presença de íons prata atuando como sítios de interação, sendo esta técnica uma eficiente ferramenta na caracterização e constatação do comportamento de transporte facilitado do propeno. Fazendo uso desta técnica é possível investigar diferentes íons metálicos, influência da concentração de íons, de co-íons e de diferentes tipos de polímeros. Um exemplo da influência da concentração do íon prata na quantidade de propeno dessorvido pode ser observado na Figura 5.5. A razão $\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_6}/\text{mol}_{\text{Ag}}$ obtida para a membrana contendo 10% m/m do sal AgSbF_6 foi de 0,045, enquanto que para a membrana contendo 30% m/m, foi de 0,17, aproximadamente 3,5 vezes maior. Este resultado corrobora com os resultados encontrados por SILVA (2004), onde a quantidade de propeno dessorvido pela membrana é função do aumento da concentração do íon, ou seja, da concentração de sítios ativos.

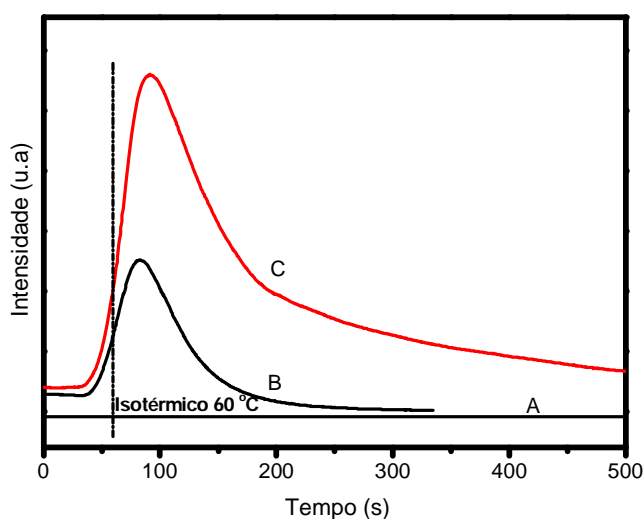


Figura 5.5. Termodessorção de propeno do filme de PU-1 puro (A) e das membranas contendo 10% m/m (B) e 30% m/m (C) de AgSbF_6 .

Como foi discutido nos capítulos anteriores, o íon Ag(I) apresenta grande instabilidade frente a fatores tais como: luminosidade, presença de oxigênio e umidade, podendo se reduzir a Ag(0) facilmente. Neste processo de redução, o polímero atua como agente redutor e, por conseqüência, sofre oxidação. Além da formação de agregados de

prata metálica, que não promovem o transporte de olefinas, ocorre a oxidação e degradação do polímero, conforme constatado por SILVA (2004) por análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de membranas contendo sais de prata.

As conseqüências deste comportamento de redução da prata e oxidação do PU são visivelmente evidenciadas nas membranas contendo os sais AgSbF_6 e AgCF_3SO_3 . Um exemplo pode ser visualizado nas fotografias da Figura 5.6, retratando membranas de PU-1 puro e contendo 20% m/m do sal AgCF_3SO_3 logo após o preparo e depois de 30 dias. A membrana contendo o sal de prata apresenta mudança na sua coloração e textura após 30 dias de seu preparo. O mesmo foi observado para a membrana contendo o sal AgSbF_6 , no entanto, foi constatada uma maior degradação da membrana na presença deste sal, com total decomposição do filme.

A membrana sintetizada a partir do polímero PU-2 e 20% m/m de AgCF_3SO_3 apresentou mudança de coloração, no entanto, suas propriedades texturais permaneceram praticamente inalteradas e a membrana não ficou quebradiça, diferentemente da membrana a base de PU-1.

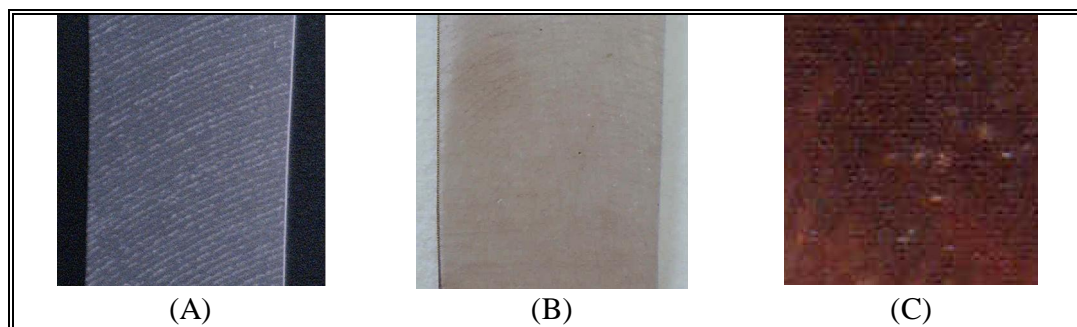


Figura 5.6. Fotografias das membranas de PU-1 puro (A), PU-1/ AgCF_3SO_3 logo após o preparo (B), e PU-1/ AgCF_3SO_3 após 30 dias do preparo (C).

De acordo com os resultados obtidos, decidiu-se investigar mais detalhadamente as membranas contendo o sal AgCF_3SO_3 , pois além de apresentar maior seletividade ao propeno, sua degradação parece ser menos intensa comparado às membranas contendo o sal AgSbF_6 . A formação de partículas de prata no polímero e as interações entre o sal e os

diferentes poliuretanos foram investigadas utilizando as técnicas de FTIR e UV-Vis, respectivamente.

5.1.5 Espectrofotometria na Região Ultravioleta-Visível - UV-Vis

A formação de partículas de prata nas membranas pode ser evidenciada com o auxílio da técnica de UV-Vis. Nanopartículas de prata exibem uma banda de absorção em aproximadamente 420 nm na região visível do espectro (KELLY *et al.*, 2003; LIZMARZÁN, 2004). Para verificar a formação de partículas de prata metálica em função do tempo, uma membrana de PU-1 contendo 20% m/m de triflato de prata foi analisada no UV-Vis. A amostra ficou armazenada dentro de um compartimento escuro e as medidas foram realizadas em intervalos de tempo durante o período de 48 horas. Como pode ser observado na Figura 5.7, há um aumento da absorbância com o tempo, indicando uma contínua formação de partículas de prata no polímero. Além da perda de capacidade de transporte, a formação de agregados de prata leva à degradação do polímero, resultando em uma membrana heterogênea, conforme ilustrado na Figura 5.6C. Resultados semelhantes foram obtidos na literatura (JOSE *et al.*, 2002).

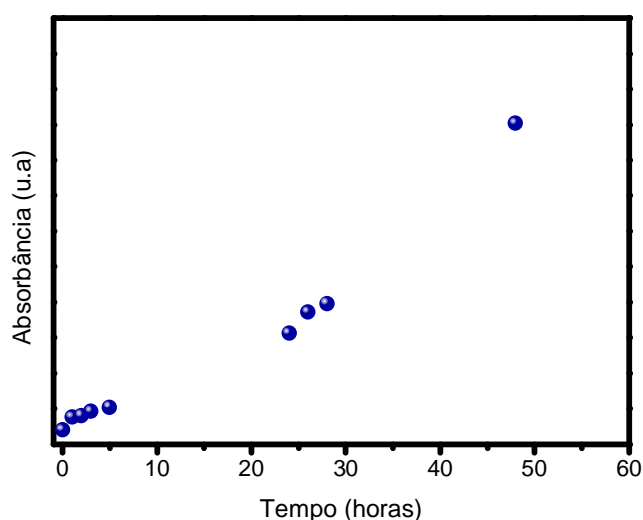


Figura 5.7. Acompanhamento da absorbância com o tempo no comprimento de onda 420 nm para a membrana de PU-1 contendo 20% m/m de AgCF_3SO_3 .

5.1.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Conforme discutido anteriormente, a solubilização do sal no polímero depende da interação do íon metálico com os grupos doadores de elétrons presentes na cadeia polimérica, que deve ser intermediária. A técnica de FTIR pode fornecer informações sobre interações moleculares pelo acompanhando dos deslocamentos nos números de onda e intensidade relativa das bandas.

Os resultados obtidos com esta técnica para as membranas de PU-1 e contendo 20% m/m do sal AgCF_3SO_3 estão mostrados na Figura 5.8.

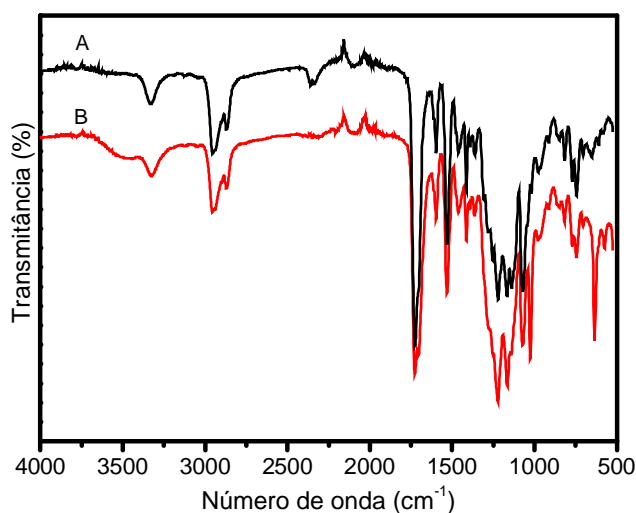


Figura 5.8 Espectros de FTIR da membrana de PU-1 puro (A) e PU-1/ AgCF_3SO_3 20% m/m (B).

Na matriz do poliuretano, as principais regiões de interesse correspondem aos seguintes grupamentos: banda de absorção $-\text{NH}$, relativa ao hidrogênio ligado da ligação uretano, observada em 3328 cm^{-1} ; bandas de absorção da carbonila, constituída por duas regiões, $\text{C}=\text{O}$ livre em 1726 cm^{-1} e $\text{C}=\text{O}$ ligado (ligado ao hidrogênio do N-H) em 1700 cm^{-1} ; banda de absorção do grupamento éster $\text{C}(\text{O})-\text{O}$ em 1166 cm^{-1} (FERRY *et al.*, 1996).

A solvatação do sal triflato de prata em poliuretanos envolve a coordenação do cátion com os grupos doadores de elétrons presentes na matriz polimérica, podendo provocar mudanças nas bandas de absorção destes grupamentos. Para o polímero PU-1,

foram investigadas mais detalhadamente as regiões características dos seguintes grupamentos: ânion triflato SO_3^- (1025 e 634 cm^{-1}) apresentado na Figura 5.9; grupamento éster C-(O)-O (1166 cm^{-1}) apresentado na Figura 5.10; e grupamento NH (3328 cm^{-1}), apresentado na Figura 5.11. A região do C=O ligado em 1700 cm^{-1} não é bem definida devido a superposição de bandas referentes aos grupos uretano e éster; por este motivo, a região escolhida para avaliação foi correspondente ao grupo éster (DAN *et al.*, 2006).

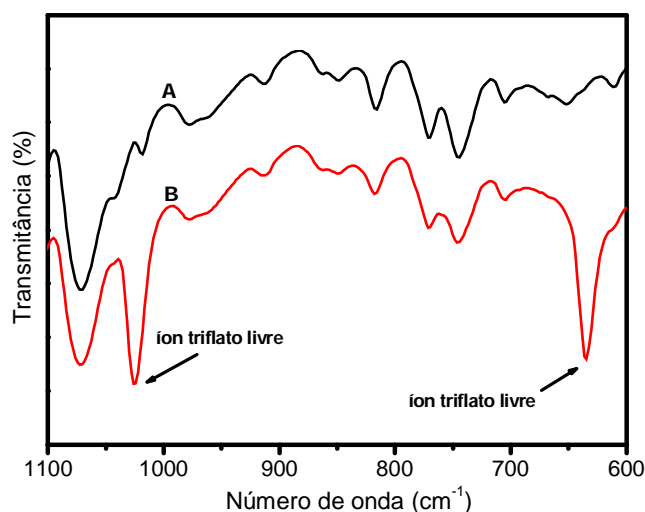


Figura 5.9. Espectros de FTIR na região do ânion triflato para as membranas: PU-1 (A) e PU-1/AgCF₃SO₃ (20% m/m) (B).

O ânion triflato livre exibe bandas de absorção nas regiões de 1025 e 637 cm^{-1} , muito sensíveis ao seu estado de coordenação. Mudanças nessas frequências geralmente estão associadas a interações com outros íons. Por sua vez, o par iônico $\text{Ag}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ exibe absorção nas regiões de 1038 e 833 cm^{-1} (SUTHANTHIRARAJ *et al.*, 2008). Na Figura 5.9, observa-se a presença das bandas referentes ao ânion triflato livre e a ausência das bandas referentes ao par iônico $\text{Ag}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, confirmando a completa dissociação do sal de prata no polímero.

Na Figura 5.10, são mostrados os espectros na região do grupo NH para o PU-1 e para a membrana contendo o sal de prata. Como pode ser observado há um leve deslocamento da banda de absorção de $3328,6\text{ cm}^{-1}$ do PU-1, para $3326,6\text{ cm}^{-1}$ na

membrana contendo o sal de prata. O deslocamento das bandas para números de onda menores é atribuído ao enfraquecimento da ligação N-H pela interação do íon prata com o nitrogênio (KIM *et al.*, 2002).

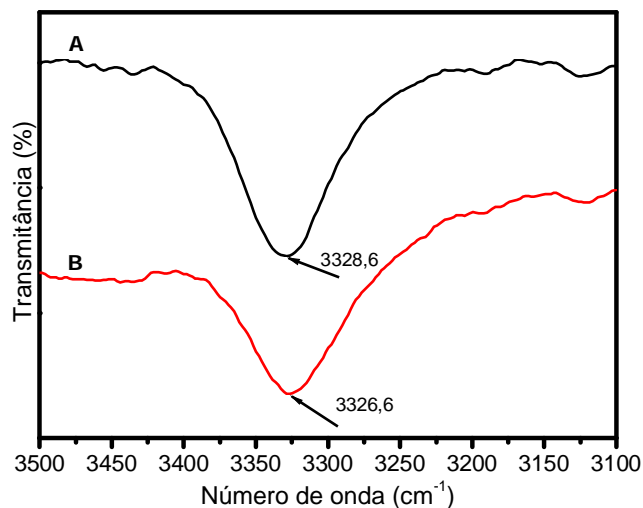


Figura 5.10. Espectros de FTIR na região do grupamento N-H das membranas: PU-1 puro (A) e PU-1/AgCF₃SO₃ (20% m/m) (B).

O íon prata pode também estar coordenado ao grupo C=O e ao grupo éster. Como não foi observado o deslocamento das bandas na região da carbonila, foi investigada a região característica do grupamento éster. Como pode ser observado na Figura 5.11, comparando as bandas de absorção do PU-1 puro com a membrana contendo o sal, houve um leve deslocamento de 1166,7 cm⁻¹ para 1164,8 cm⁻¹, o que reforça a hipótese de coordenação do oxigênio com os íons prata.

Para a membrana de PU-2 contendo o sal de prata, ocorreu uma mudança significativa no espectro, conforme observado nas Figura 5.12 e Figura 5.13. Uma melhor visualização pode ser obtida na Figura 5.14, onde o desaparecimento das bandas referentes aos grupamentos NH e C=O indicam que houve uma intensa interação entre os íons prata e estes grupos do polímero.

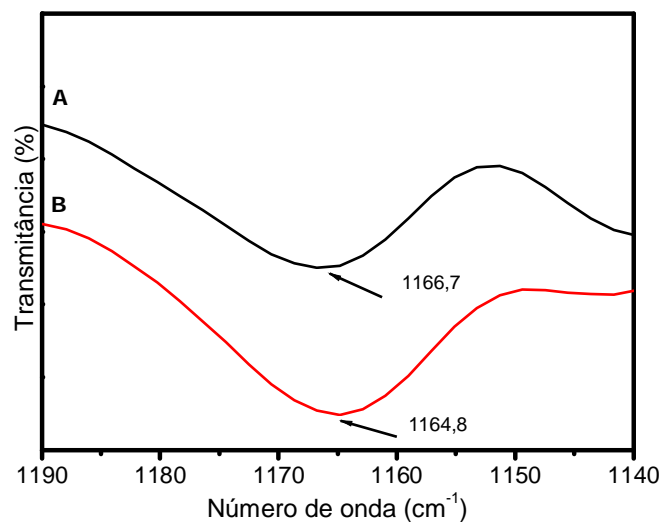


Figura 5.11. Espectros de FTIR na região do grupamento éster das membranas: PU-1 puro (A) e PU-1/AgCF₃SO₃ (20% m/m) (B).

Alguns trabalhos da literatura abordam o efeito da incorporação de sais em poliuretanos e os resultados corroboram com os obtidos nesta tese (LEE *et al.*, 2003; DIGAR *et al.*, 2002; WEN *et al.*, 2000).

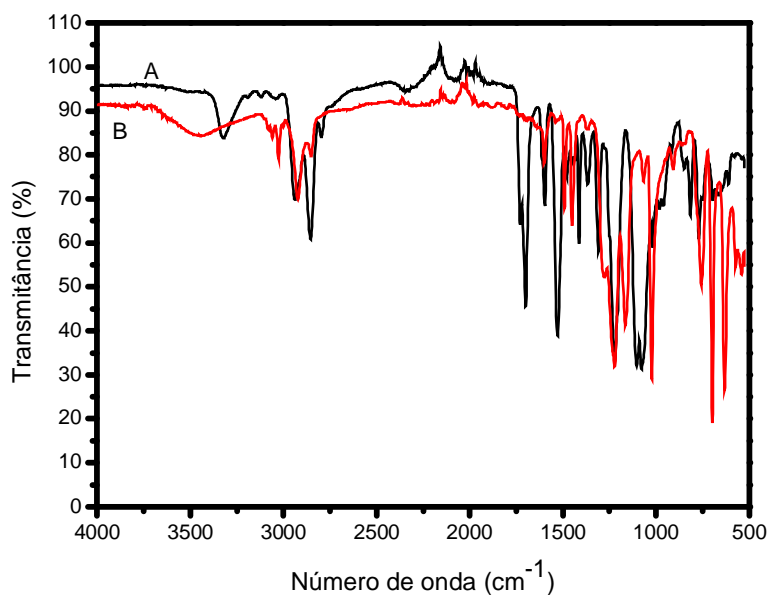


Figura 5.12. Espectros de FTIR das membranas: PU-2 puro (A) e PU-2/AgCF₃SO₃ (20% m/m) (B).

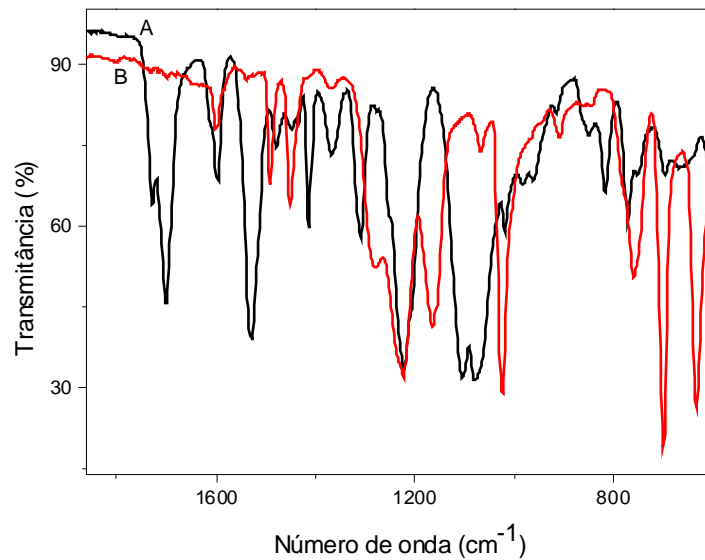


Figura 5.13. Espectros de FTIR das membranas: PU-2 puro (A) e PU-2/AgCF₃SO₃ (20% m/m) na região entre 1800 a 600 cm⁻¹ (B).

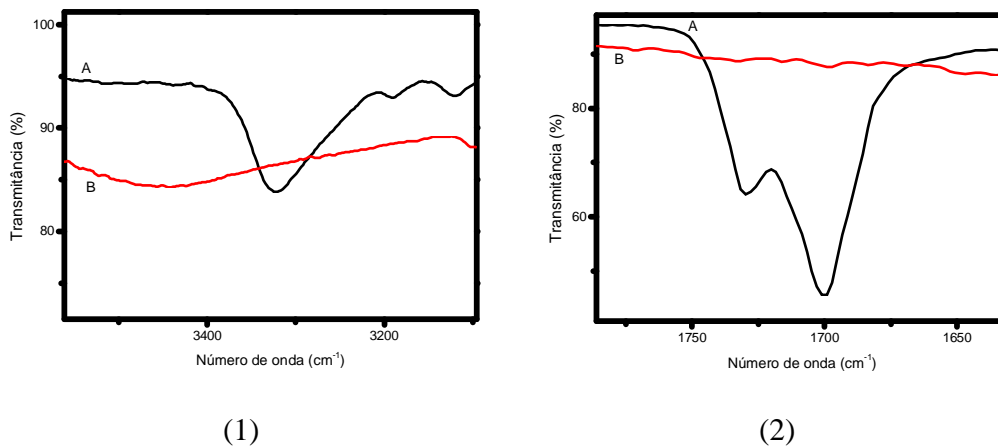


Figura 5.14. Espectros de FTIR nas regiões dos grupamentos NH (1) e C=O (2) para as membranas: PU-2 puro (A) e PU-2/AgCF₃SO₃ (20% m/m).

Apesar de os espectros de FTIR mostrarem que houve maior mudança na estrutura do PU-2 em relação ao PU-1 na presença do sal de prata, suas propriedades texturais ficaram menos alteradas, como pode ser observado na Figura 5.15. Estas fotografias correspondem a membrana de PU-1 e PU-2 contendo 20% m/m de AgCF₃SO₃ após 18 meses do seu preparo.

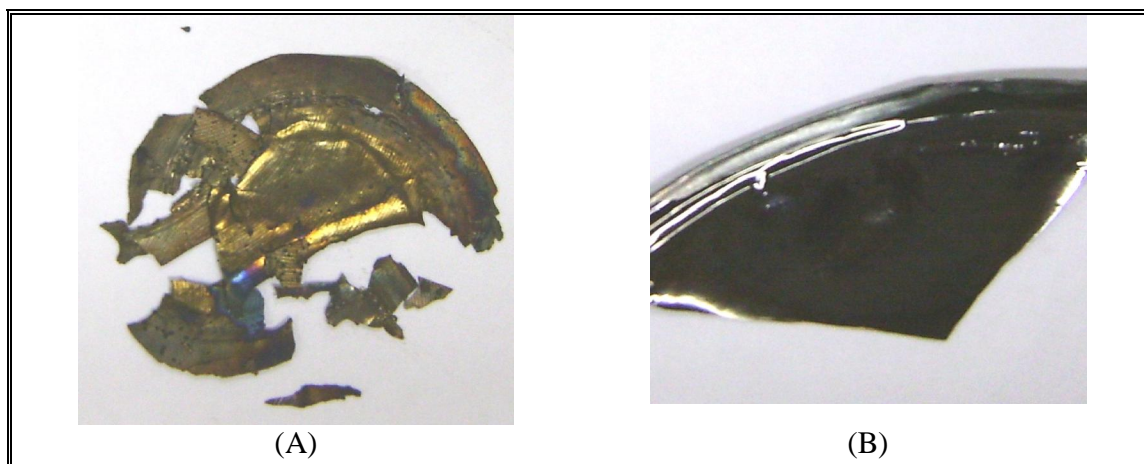


Figura 5.15. Fotografias das membranas de PU-1/AgCF₃SO₃ (A), e PU-2/AgCF₃SO₃ (B) após 18 meses do seu preparo.

A membrana de PU-1 ficou totalmente quebradiça e de aspecto pastoso, enquanto a membrana de PU-2 permaneceu elástica, com propriedades semelhantes à membrana preparada sem o sal de prata.

Várias tentativas foram feitas com o objetivo de estabilizar a prata, como o uso de zeólitas e ligantes do tipo crown-éter, além da utilização de câmara seca e ausência de luminosidade. No entanto, não foi obtido êxito e as membranas, quando seletivas, apresentavam perda de eficiência após uma semana de preparo. Possivelmente a redução da prata está associada à presença dos grupos doadores de elétrons do polímero, que fornecem os elétrons para que ocorra a reação de oxi-redução, fazendo com que, mesmo na ausência de fatores externos, como umidade e luz, ocorram formação de prata metálica e conseqüente degradação do polímero. Dentre as alternativas para evitar a degradação da membrana, pode-se mencionar a utilização de diferentes polímeros e/ou adicionar agentes estabilizantes para o íon prata. Como discutido na revisão bibliográfica da presente tese, a literatura não apresenta resultados promissores na obtenção de membranas estáveis a partir do uso de sais de prata (KIM *et al.*, 2003, 2004a; KANG *et al.*, 2004).

No intuito de investigar agentes transportadores mais estáveis, seguindo sugestão do professor Henrique Eise Toma (IQ/USP), deu-se início à investigação de nanopartículas de

prata (Nps). Cabe mencionar que até aquele momento, o uso de Nps como transportadores de olefinas ainda não havia sido abordado na literatura. A seguir, estão apresentados os resultados referentes às membranas contendo Nps para o transporte facilitado de propeno.

5.2 Membranas contendo nanopartículas de prata

Esta seção apresenta os resultados referentes à síntese de Nps em meio líquido (aquoso e orgânico) e, posteriormente, sua incorporação na matriz polimérica da membrana, sendo caracterizadas por análises de espectrofotometria, TD e permeação de gases. Posteriormente, uma nova metodologia foi desenvolvida, visando à formação de Nps *in situ* na membrana.

A metodologia experimental empregada na síntese das nanopartículas, tanto em meio aquoso como em meio orgânico, está descrita no Apêndice A.

5.2.1 Nanopartículas de prata preparadas em meio líquido

As Nps sintetizadas em meio líquido foram estabilizadas com o polímero PVP, reduzindo-se o efeito de aglomeração e, conseqüentemente, a perda de área metálica (PASTORIZA-SANTOS e LIZ-MARZÁN, 2002). Obteve-se êxito na síntese de Nps tanto em meio aquoso quanto em meio orgânico, conforme descrito a seguir.

5.2.1.1 MEIO AQUOSO

Neste estudo, as Nps foram obtidas segundo o procedimento descrito na primeira seção do Apêndice A. A redução dos íons prata (AgNO_3) pode ser constatada pela mudança de coloração da solução de transparente para amarelo claro quando o agente redutor foi adicionado. Através do resultado da análise de espectroscopia na região do UV-Vis observou-se a presença da banda *plasmon* na região de 420 nm, característica de Nps (LIZ-MARZÁN, 2006). O espectro da solução coloidal de Nps pode ser observado na Figura 5.16.

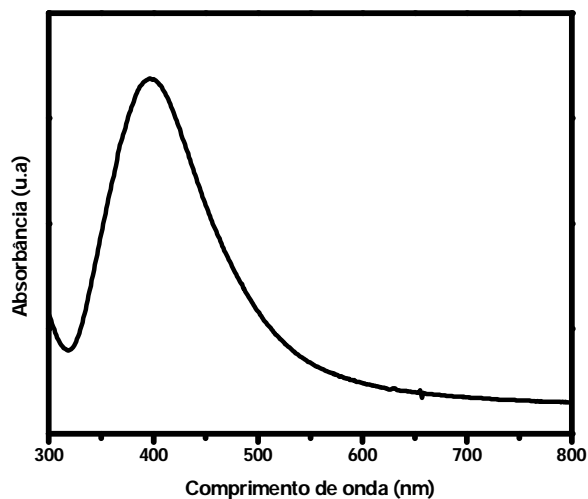


Figura 5.16. Espectro de absorção na região do UV-Vis da solução contendo Nps sintetizadas em meio aquoso.

A presença das Nps foi também confirmada pela análise de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEI). Como observado na Figura 5.17, as Nps formadas apresentam tamanho médio em torno de 20 nm.

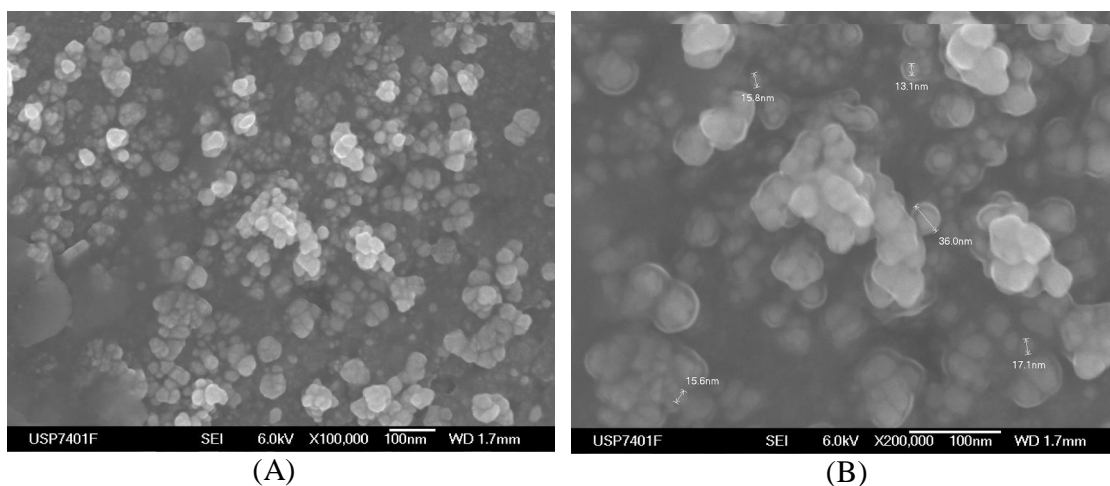


Figura 5.17. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo da solução coloidal de prata em diferentes magnitudes, (A) 100.000 vezes e (B) 200.000 vezes.

A distribuição de tamanho das nanopartículas obtidas foi caracterizada pela análise de espalhamento dinâmico de luz da solução coloidal. Conforme mostrado no histograma de distribuição de tamanho da Figura 5.18, a maior porcentagem volumétrica das Nps se

encontra na faixa entre 15 e 20 nm. Observa-se uma distribuição assimétrica e unimodal, com pequena frequência de nanopartículas com diâmetro superior a 40nm.

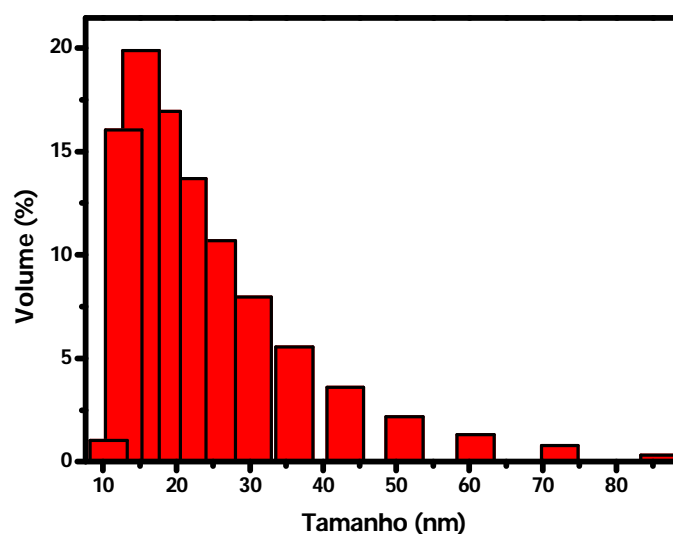


Figura 5.18. Histograma de distribuição de tamanho da solução coloidal de Nps sintetizadas em meio aquoso.

A etapa de obtenção de nanopartículas em meio aquoso foi bem sucedida, conforme evidenciado nas Figura 5.16 a Figura 5.18. Contudo, o polímero utilizado como matriz na formação das membranas (poliuretano) é insolúvel em água. Portanto, foi necessário desenvolver uma nova metodologia para a síntese de nanopartículas em meio orgânico.

5.2.1.2 MEIO ORGÂNICO

Esta etapa do trabalho consistiu na redução o íon prata (AgNO_3) em meio orgânico e formação de nanopartículas, para posterior incorporação na matriz do poliuretano (PU-1).

Devido ao caráter investigativo na busca de um material adequado, foram sintetizadas diferentes Nps, cuja nomenclatura e principais características estão listadas na Tabela 5.2. Os solventes foram escolhidos de forma a permitir a solubilização do polímero e dos precursores das nanopartículas. Diversos trabalhos reportam a síntese de Nps em DMF e etanol (KIM, 2007; PASTORIZA-SANTOS e LIZ-MARZÁN, 1999, 2000, 2002).

Conforme detalhado no Apêndice A, as nanopartículas formadas foram estabilizadas com PVP. Também foram testadas Nps de prata fornecidas pelo Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) da USP denominadas de Np_Lqsn.

Tabela 5.2. Nomenclatura e características das nanopartículas obtidas em meio orgânico.

Nanopartículas de prata	Solvente	Razão mássica PVP/AgNO ₃ (m/m)	Redutor
Np_L1	H ₂ O/Etanol/n-Hexano	16:1	UV
Np_L2	Etanol/n-Hexano	16:1	UV
Np_L3	DMF	13:1	UV
Np_L4	DMF	1,5:1	UV

A distribuição de tamanho das partículas obtidas nas diferentes condições de síntese foi caracterizada pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS), conforme observado nos histogramas da Figura 5.19.

Em todos os casos, a distribuição é unimodal e assimétrica. Contudo, há uma pequena frequência de nanopartículas com diâmetro superior a 30nm. O tratamento de dados das distribuições leva aos seguintes diâmetros médios das nanopartículas: Np_L1 (39,5 nm), Np_L2 (26,8 nm), Np_L3 (12,4 nm) e Np_L4 (10,5 nm). Apesar da assimetria, com exceção das nanopartículas Np_L1, a maior frequência das nanopartículas ocorre em uma faixa estreita de distribuição de tamanhos, o que permite utilizar o tamanho médio como representativo do diâmetro das nanopartículas.

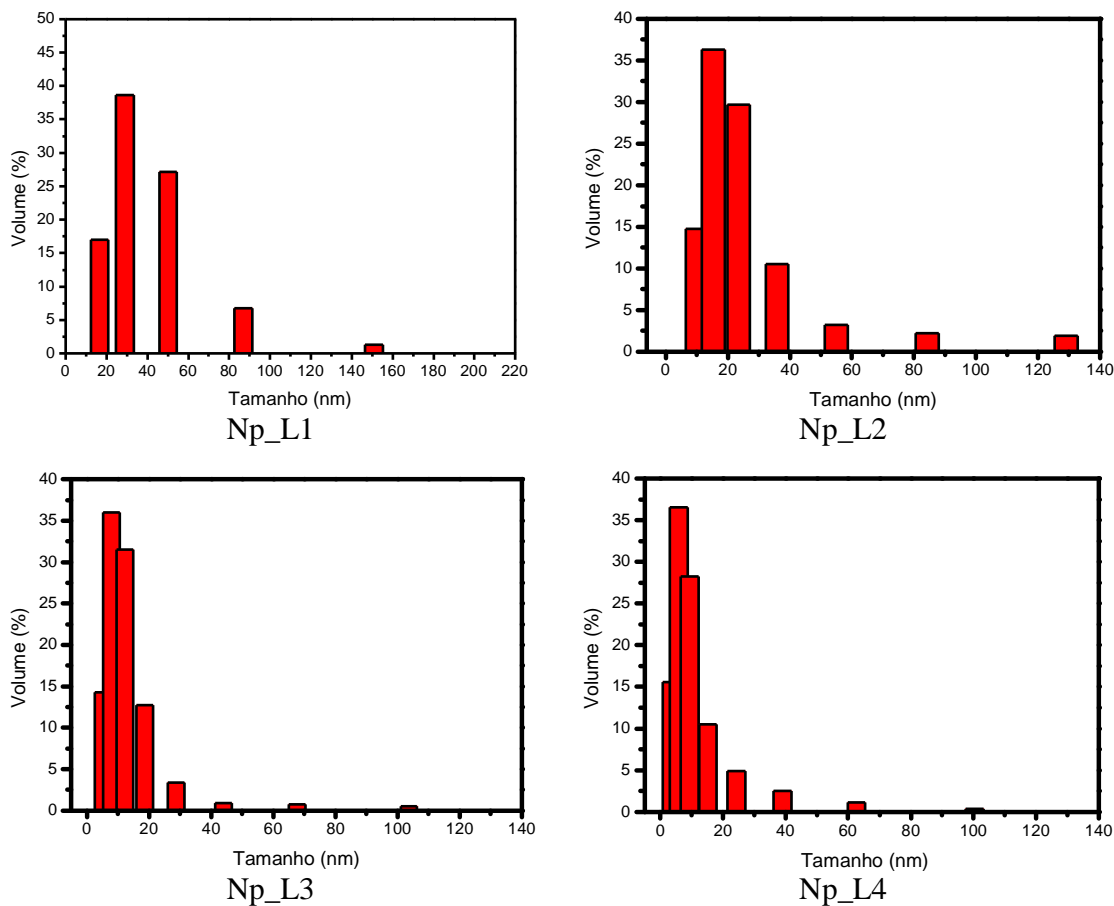


Figura 5.19. Histogramas de distribuição de tamanho das soluções coloidais contendo as seguintes Nps: Np_L1, Np_L2, Np_L3 e Np_L4.

Em todas as sínteses, a presença de Nps também foi confirmada utilizando espectrofotometria UV-Vis, pela verificação da banda *plasmon*. Os valores de comprimento de onda no máximo de absorvância estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Valores de comprimento de onda correspondente ao máximo de absorbância das soluções contendo Nps.

Nanopartículas de prata	Solvente	Comprimento de onda na máxima absorbância (nm)
Np_L1	DMF	452
Np_L2	DMF	455
Np_L3	DMF	485
Np_L4	DMF	485
Np_Lqsn	DMF	443

A etapa seguinte consistiu na incorporação das nanopartículas nas membranas preparadas a partir do PU-1. Os resultados de caracterização e desempenho na separação de propano/propeno estão discutidos na próxima seção.

5.2.1.3 MEMBRANAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA INCORPORADAS NO POLÍMERO

A presença das Nps nas membranas foi identificada pela técnica de espectrofotometria. Amostras das membranas foram analisadas com espectrofotômetro de fibra óptica na região de máxima absorção para as Nps. Os espectros estão mostrados na Figura 5.20. Para designar as membranas contendo Nps, a letra M foi colocada antes de cada sigla.

Como pode ser observado, a membrana MPU-1 e a MPU-1/PVP não apresentam absorção na região próxima a 400 nm. Por outro lado, as membranas contendo Nps apresentaram absorção nesta região, porém com deslocamentos para maiores comprimentos de onda. Nota-se que houve um deslocamento de todos os máximos de absorção das membranas comparado às amostras contendo as nanopartículas em meio líquido (Tabela

5.3). Este deslocamento depende de diversos fatores, entre eles pode-se citar o tamanho médio das nanopartículas, formatos diferentes (esfera, retangular, bastões, etc.) e natureza do meio em que se encontram (KELLY *et al.*, 2003), ocorrendo diferenças quando estas estão em solução ou incorporadas em um filme sólido (PUIISO *et al.*, 2008; SLISTAN-GRIJALVA *et al.*, 2005).

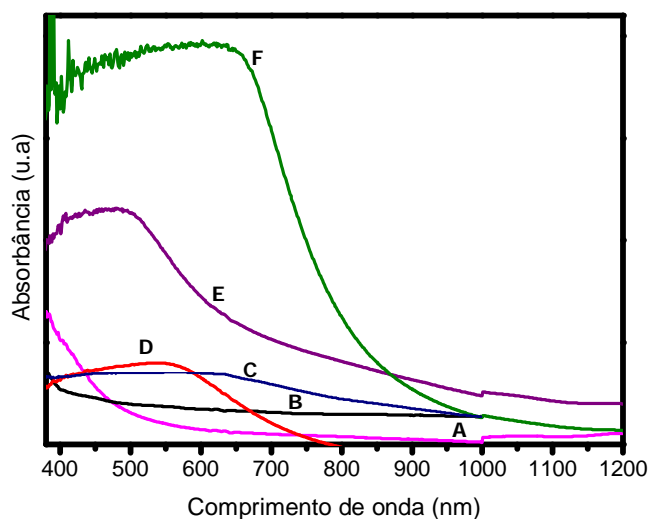


Figura 5.20. Espectros eletrônicos das membranas (A) MPU-1/PVP; (B) MPU-1; (C) MNp_Lqsn; (D) MNp_L3; (E) MNp_L1 e (F) MNp_L4.

As membranas contendo as Nps foram submetidas a testes de permeação ao propano e propeno puros. Os testes foram realizados a temperatura ambiente e pressão de alimentação de 2 bar. Os resultados dos testes de permeabilidade e características das membranas preparadas estão mostrados na Tabela 5.4.

Para fins de comparação, foi preparada uma membrana contendo PU-1 e PVP, uma vez que a adição de PVP na membrana de PU-1 modifica suas propriedades de transporte. A razão PU/PVP escolhida foi a mesma da membrana MNp_L4, que apresenta maior teor de prata.

Tabela 5.4. Características das membranas contendo Nps e resultados dos testes de desempenho na permeação de propano e propeno.

Membrana	Concentração de Ag em relação ao PU-1 (% m/m)	Razão PU-1/PVP (m/m)	Permeabilidade (Barrer)		$\alpha_{C_3H_6/C_3H_8}$
			Propeno	Propano	
MPU-1	0	1:0	192	92	2,1
MPU-1/PVP	0	8:1	126	43	2,9
MNp_L1	0,7	6:1	102	42	2,5
MNp_L2	6,0	0,6:1	-	-	-
MNp_L3	4,5	1:1	34	25	1,4
MNp_L4	7,0	8:1	127	43	2,9
MNp_Lqsn*	1,1	-	214	68	3,1

* Nps fornecidas pelo Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia da USP.

A membrana MNp_L2 ficou muito espessa e quebradiça, não sendo possível utilizá-la nos teste de permeação. A grande quantidade de PVP adicionado, maior que a de PU, provocou o enrijecimento da membrana.

Em todos os casos, não foi verificada melhora significativa das propriedades de transporte. Este fato pode estar associado ao limite de percolação necessário para promover o transporte. A necessidade de atingir este limite para que ocorra o transporte facilitado foi constatado em diversos trabalhos na literatura (NOBLE, 1990; CUSSLER, 1989, PINNAU e TOY, 2001). Segundo o mecanismo de saltos, as Nps presentes na membrana não estariam suficientemente próximas para viabilizar o transporte das moléculas de propeno entre as Nps. A adição de PVP às membranas promoveu diminuição da permeabilidade para ambos os gases, efeito provavelmente associado às características de rigidez do PVP.

Apesar de não apresentarem boas propriedades de transporte, os resultados referentes às membranas contendo as nanopartículas são relevantes nos estudos de

desenvolvimento de membranas para a separação propeno/propano. Índícios do potencial de aplicação das NPs como agentes transportadores na separação C_3 são fornecidos por análise de termodessorção de propeno.

Foram escolhidas as seguintes membranas para caracterização por TD: MPU-1, MNp_L1 e MNp_Lqsn. Os testes foram conduzidos no intervalo de temperatura de 0 a 115 °C. Os perfis de dessorção de propeno para as diferentes membranas estão apresentados nas Figura 5.21, Figura 5.22 e Figura 5.23, sendo a quantificação do propeno dessorvido apresentada na Tabela 5.5.

Para a membrana MPU-1 foi observada a dessorção de propeno ocorrendo entre 0 °C e aproximadamente 30 °C. Este comportamento pode ser atribuído à sorção do componente no polímero (pois não há a presença de sítios de adsorção). Entretanto, neste caso, as forças de interação são fracas e um leve aumento da temperatura propicia a dessorção do propeno. O perfil de dessorção foi ampliado e apresenta bastante ruído, devido à baixa intensidade do sinal e conseqüente baixa quantidade de propeno dessorvido, como pode ser observado na Tabela 5.5.

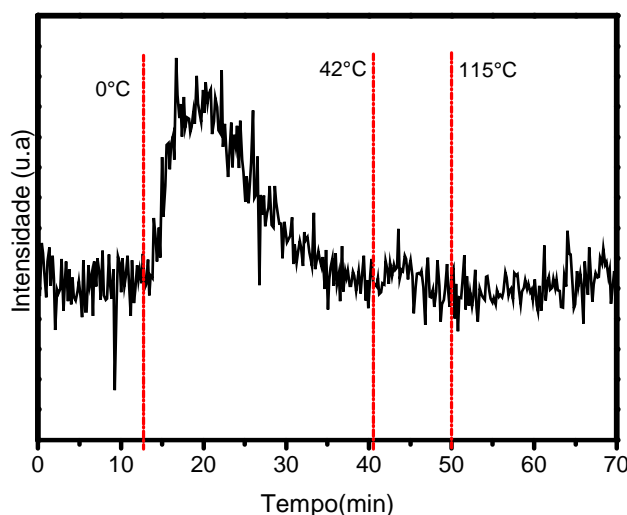


Figura 5.21. Termodessorção de propeno da membrana MPU-1.

A Figura 5.22 apresenta o resultado da análise de termodessorção de propeno da membrana MNp_Lqsn. Observam-se dois picos de dessorção: o primeiro entre 0 °C e

temperatura ambiente; o segundo iniciando em 115 °C. Novamente, o primeiro pico pode ser atribuído à sorção do propeno no material da membrana. Comparando as quantidades desorvidas a baixas temperaturas das membranas MPU-1 e MNp_Lqsn (Tabela 5.5), é possível concluir que o propeno desorvido nesta região pode ser atribuído predominantemente ao material polimérico. O pico a 115°C pode ser atribuído à presença de sítios de prata que desorvem o propeno apenas em altas temperaturas. Este resultado confirma a existência de forte interação entre as Nps e o gás propeno.

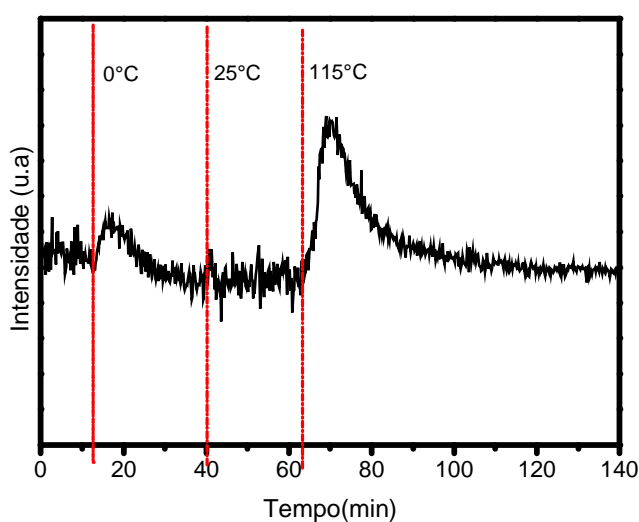


Figura 5.22. Termodesorção de propeno da membrana MNp_Lqsn.

Semelhante à membrana MNp_Lqsn, a termodesorção de propeno para a membrana MNp_L1 apresentou dois picos, como observado na Figura 5.23. Deve ser salientado que esta membrana apresentou quantidades de propeno desorvidas significativamente superiores as das demais membranas, em ambas as regiões de temperatura. Uma vez que as condições de operação desejadas em processos de separação C_3 compreendem condições próximas à temperatura ambiente, estas nanopartículas podem se mostrar ativas (se utilizadas em maior quantidade) no transporte de propeno.

A desorção referente ao segundo pico, característico de sítios de interação, iniciou em menor temperatura, evidenciando uma natureza mais fraca dessa interação, comparado

à membrana MNp_Lqsn. Isto demonstra a forte influência do método de preparo das nanopartículas quando o objetivo é a utilização destas na complexação com o propeno.

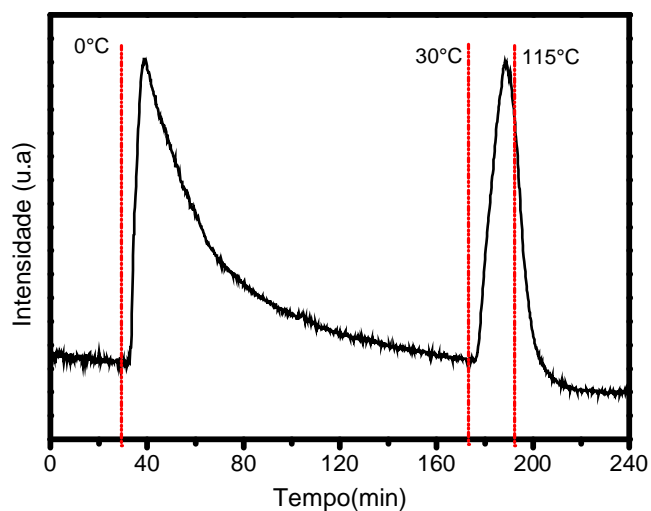


Figura 5.23. Termodessorção de propeno da membrana MNp_L1.

Tabela 5.5. Resultados da análise de termodessorção de propeno das membranas MPU-1, MNp_Lqsn e MNp_L1.

Membrana	μmol do gás por grama de membrana	μmol do gás por grama de membrana
	(área 1)	(área 2)
MPU-1	0,85	0
MNp_Lqsn	0,14	1,46
MNp_L1	29,21	11,07

Estes resultados foram de primordial importância na caracterização da afinidade entre as Nps e o propeno, confirmando a hipótese de que as Nps podem ser usadas como agentes transportadores em membranas para a separação de propeno.

Como visto anteriormente, as membranas com Nps não apresentaram variação significativa no aumento de seletividade ao propeno/propano nos testes de permeação de

gases. Além da baixa concentração de Nps, a presença dos ligantes utilizados como estabilizantes podem ter dificultado a aproximação da olefina, ou até mesmo anulado as cargas superficiais das Nps. Partindo dessas suposições, pesquisou-se na literatura outro método para ser utilizado na síntese de Nps. Uma alternativa encontrada foi o método fotoquímico, onde as Nps são formadas *in situ* no próprio polímero que forma a membrana, pela ação de luz ultravioleta. Além de ser um método muito simples, elimina a adição de um passivante no sistema, sendo o próprio polímero que forma a membrana capaz de evitar a agregação das nanopartículas.

5.2.2 Nanopartículas de prata formadas in situ no polímero

Conforme apresentado na seção 4.2.1, as membranas contendo Nps sintetizadas *in situ* no polímero PU-2 foram preparadas espalhando-se a solução polimérica contendo o sal precursor (AgCF_3SO_3) sobre membranas de Nylon[®] e posterior evaporação sob luz UV-C.

Para avaliar a possível degradação do poliuretano sob luz ultravioleta, uma membrana sem NPs foi preparada sob as mesmas condições. Amostras desta membrana foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, utilizando-se como padrão de comparação a membrana de PU-2 sem exposição à luz ultravioleta. Apesar da mudança de coloração de incolor para amarelo pálido, após 12 horas de exposição, não houve modificação das regiões do espectro características dos grupamentos do polímero, como pode ser observado na Figura 5.24.

As concentrações de sal de prata nas soluções poliméricas foram de 35%*m/m* (MNp_insitu35), 55%*m/m* (MNp_insitu55) e 75%*m/m* (MNp_insitu75). Após a irradiação ultravioleta, de acordo com a concentração de sal de prata, as membranas apresentaram significativa mudança na sua coloração, conforme pode ser observado nas fotografias apresentadas na Figura 5.25. A membrana contendo 75%*m/m* apresentou sinais de degradação devido ao alto teor de sal incorporado na matriz polimérica.

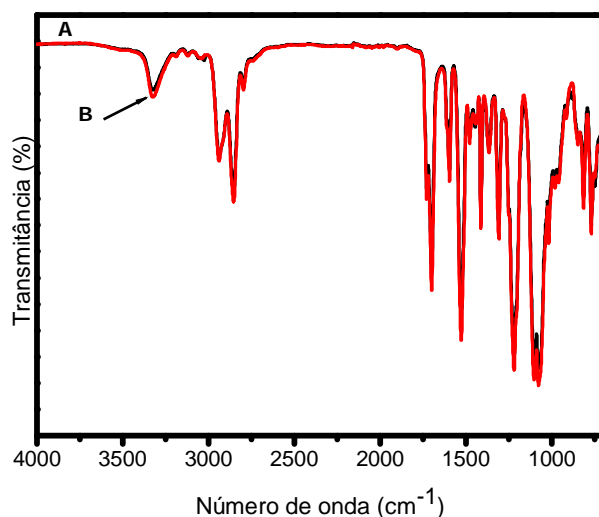


Figura 5.24. Espectros de FT-IR das membranas de PU-2 (A) e PU-2 com exposição à irradiação ultravioleta (B).

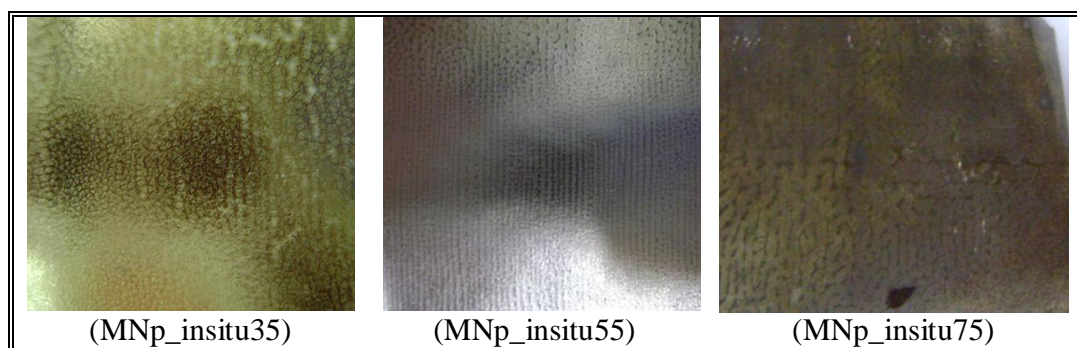


Figura 5.25. Fotografias das membranas contendo nanopartículas de prata formadas in situ, após redução do íon prata por irradiação ultravioleta.

A morfologia da superfície e da seção transversal dessas membranas foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura, conforme apresentado na Figura 5.26. Pode-se observar que há a presença de material sólido na superfície das membranas, cujo tamanho é de alguns décimos de micrometros. A intensidade deste material na superfície das amostras aumenta com a concentração de sal na membrana. Observa-se nas micrografias da seção transversal das membranas, que a presença destes sólidos diminui em direção ao suporte. Considerando a metodologia utilizada para a formação das NPs, pode ter ocorrido um aumento da concentração na superfície das membranas e conseqüente

agregação das nanopartículas pela maior exposição desta região a luz ultravioleta. Analisando a seção transversal da membrana MNp_insitu35, observa-se também que houve boa aderência entre a pele densa, de aproximadamente 30 μm , e o suporte microporoso.

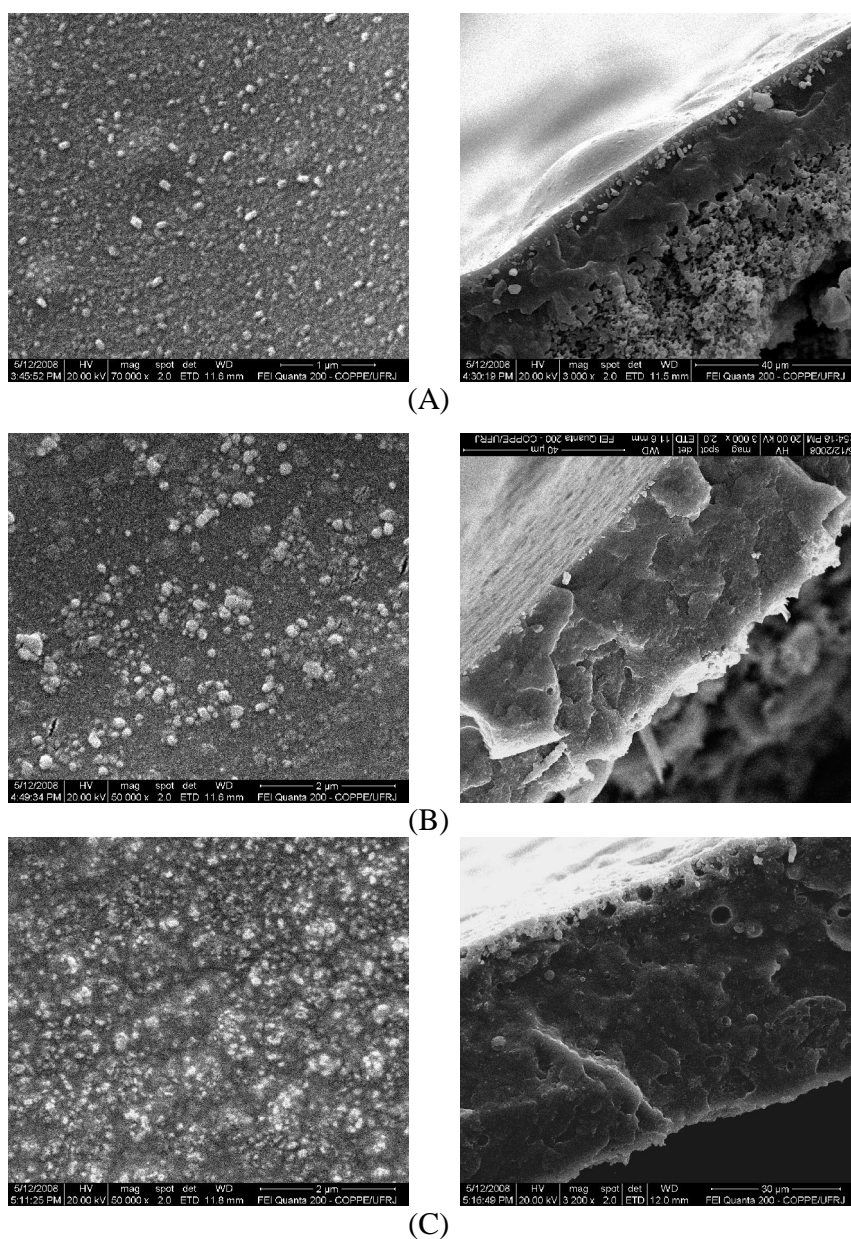


Figura 5.26. Microscopia eletrônica de varredura da superfície e seção transversal das membranas MNp_insitu35 (A), MNp_insitu55 (B) e MNp_insitu75 (C)

Na análise de EDS dos sólidos presentes na superfície das membranas (MNp_insitu55), Figura 5.27 (B), observa-se a presença de elementos que compõem o

ânion triflato (S, C, F), porém em menor intensidade que a prata. A Figura 5.27 (C) apresenta o espectro de EDS de uma região da membrana onde aparentemente não foi observada a presença destes sólidos. Os espectros das duas regiões analisadas são muito similares, o que torna estes resultados não conclusivos para a determinação da natureza destes sólidos.

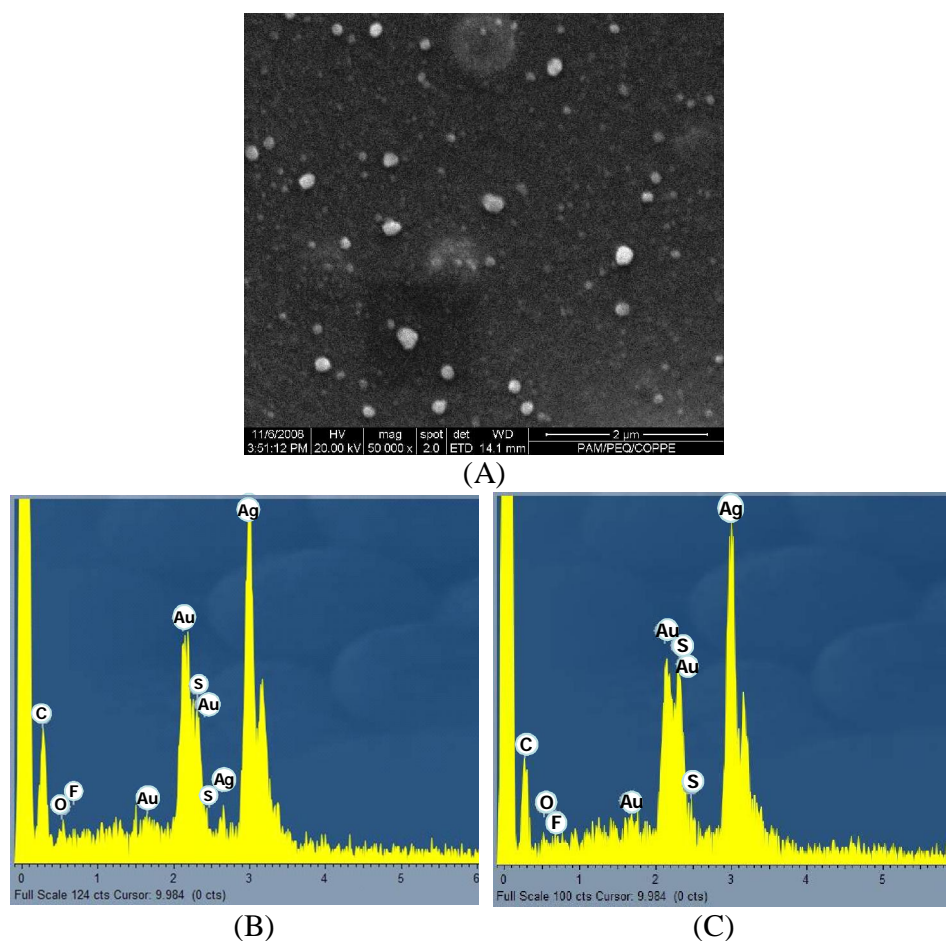


Figura 5.27. Microscopia eletrônica de varredura da membrana MNp_insitu55 (A) e espectroscopia de energia dispersiva dentro (B) e fora (C) da região de uma esfera.

Possíveis modificações no polímero, bem como a natureza das interações envolvendo o ânion triflato também foram investigadas por espectrometria de infravermelho. Uma membrana composta de Nylon e PU-2 (Ny_PU-2) exposta à luz ultravioleta nas mesmas condições que as demais foi também caracterizada para fins de comparação.

A membrana MNp_insitu35 apresentou algumas modificações em relação a Ny_PU-2, como observado na Figura 5.28. As regiões que apresentaram maiores modificações (entre 1200 e 1310 cm^{-1}) são aquelas correspondentes às ligações dos grupamentos rígidos do polímero, N-H e C-N. Isto sugere uma interação destes grupamentos com as espécies presentes, conforme reportado por KHAN *et al.* (2008). Também foi observado o aparecimento de duas bandas atribuídas ao ânion triflato livre (1168 cm^{-1} e 1025 cm^{-1}) (SUTHANTHIRARAJ *et al.*, 2008; BERNSON *et al.*, 1995). Uma comparação das intensidades de transmitância entre os espectros das membranas de Ny_PU-2 e MNp_insitu35 sugere uma boa solubilização do sal pelo polímero e uma possível interação das NPs com os grupamentos rígidos do polímero. Comparando os espectros de infravermelho destas membranas com aqueles obtidos para a membrana contendo o sal de prata na concentração de 20% m/m (Figura 5.13 e Figura 5.14), nota-se que não houve uma modificação significativa na estrutura do polímero, possivelmente devido a uma interação mais fraca entre as NPs e os grupos doadores de elétrons da matriz polimérica.

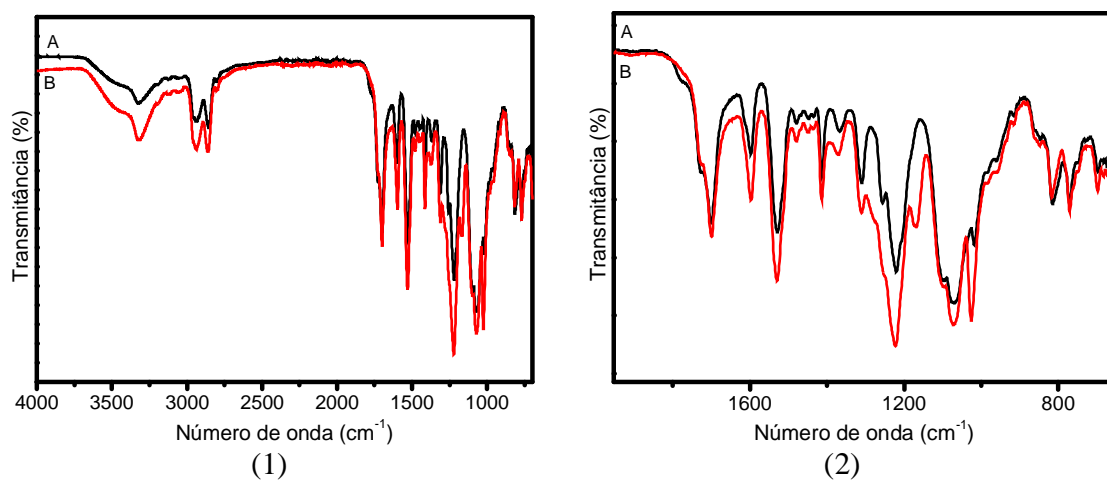


Figura 5.28. Espectros de FT-IR das membranas compostas Ny_PU-2 (A) e MNp_insitu35 (B). O espectro (2) é uma ampliação do espectro (1).

As membranas MNp_insitu35 e MNp_insitu55 apresentaram espectros de infravermelho bastante semelhantes e estas mesmas modificações foram observadas para a membrana MNp_insitu55 (Figura 5.29).

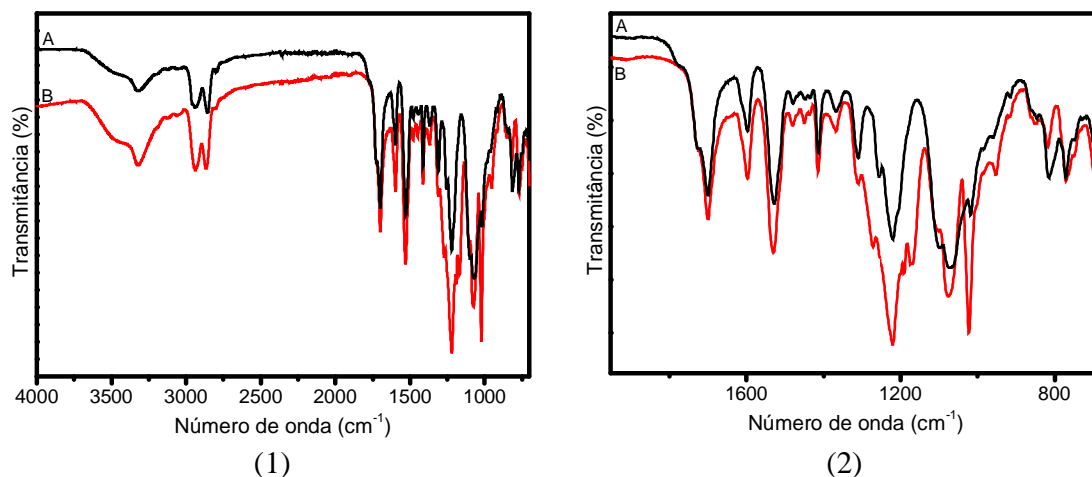


Figura 5.29. Espectros de FT-IR das membranas compostas Ny_PU-2 (A) e MNp_insitu55 (B). O espectro (2) é uma ampliação do espectro (1).

Para a membrana MNp_insitu75, a maior quantidade de sal de prata provocou modificações mais intensas na estrutura do polímero. Ocorreram alterações nas seguintes regiões referentes aos grupamentos rígidos do polímero (3325 , 1220 e 1310 cm^{-1}), na região do grupo éter flexível (entre 1080 e 1100 cm^{-1}) e o desaparecimento da banda na região da $\text{C}=\text{O}$ (1726 cm^{-1}). Estas modificações sugerem a intensificação da interação entre as espécies de prata e o polímero. A membrana MNp_insitu75 apresentou visível degradação e foi descartada para investigações futuras.

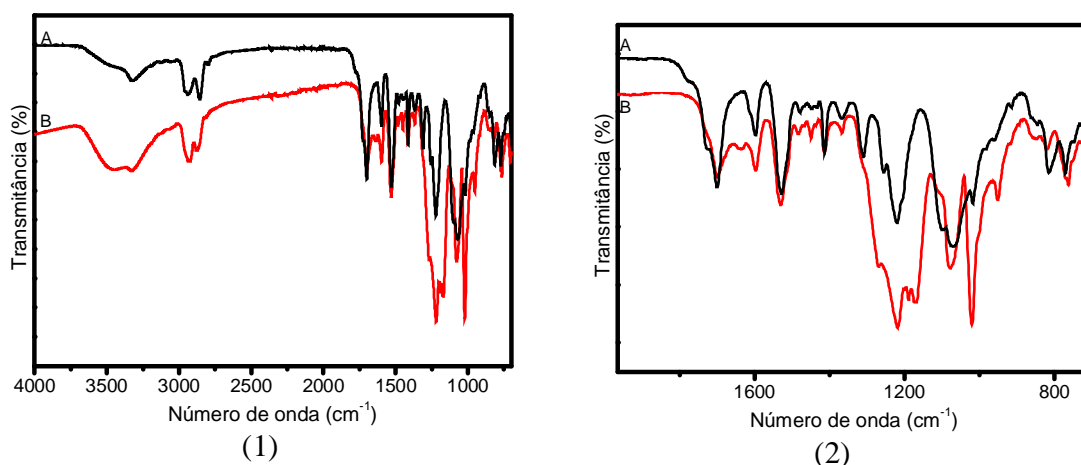


Figura 5.30. Espectros de FT-IR das membranas compostas Ny_PU-2 (A) e MNp_insitu75 (B). O espectro (2) é uma ampliação do espectro (1).

Uma análise de superfície amplamente utilizada para se determinar os elementos químicos presentes e o seu estado de oxidação é a espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS). Além disso, os espectros de XPS também fornecem informações sobre o ambiente químico dos elementos (MISHRA *et al.*, 2006). Segundo KIM *et al.*, (2007), a região $3d_{5/2}$ do espectro de XPS para nanocompósitos de prata é muito sensível ao ambiente químico que circunda a prata, podendo fornecer importantes informações sobre o seu estado de oxidação.

Neste sentido, a análise de XPS foi realizada com o objetivo de se obter informações sobre as espécies de prata presentes e suas interações com o polímero. Para a obtenção dos espectros de alta resolução foi utilizada uma energia de passagem de 20 eV. As curvas obtidas nestas regiões foram analisados com o programa CasaXPS, e o pico do C1s (284,6eV) foi tomado como referência para a calibração das amostras.

O espectro de XPS da membrana MNp_insitu55 na região $3d_{5/2}$ da prata pode ser observado na Figura 5.31. Para esta amostra, observa-se o pico correspondente a prata metálica centrado em 368,54 eV, valor próximo ao encontrado na literatura (368,26 eV) (KANG *et al.*, 2007). O íons Ag^+ e Ag^{2+} apresentam energia de ligação $3d_{5/2}$ de 367,6 e 367,2 eV, respectivamente (KOBAYASHI *et al.*, 2001). A comparação com os dados da literatura sugere que apenas nanopartículas de prata estão presentes na superfície da membrana.

O deslocamento do pico de 368,26 para 368,54 eV pode ser resultante da interação entre os átomos de prata e o polímero, como também observado por KANG *et al.*, (2007).

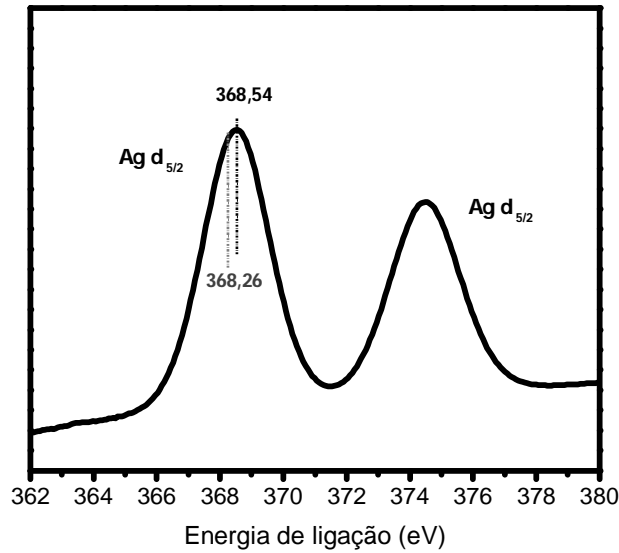


Figura 5.31. Espectro de XPS do sinal Ag 3d₂ da membrana MNp_insitu55. O ponto em 368,26 eV é atribuído a nanopartículas de prata.

A hipótese de coordenação das NPs com o polímero é reforçada através do resultado de XPS da região O1s (Figura 5.32).

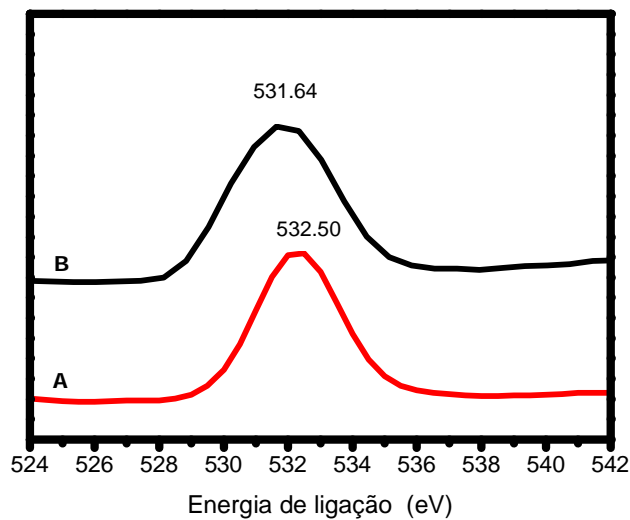


Figura 5.32. Espectro de XPS do sinal O1s das membranas MPU-2 (A) e MNp_insitu55 (B).

A energia de ligação do oxigênio na membrana MPU-2 corresponde a 532,50 eV e diminui para 531,54 eV na membrana MNp_insitu55. As mudanças nas energias de ligação

em ambos os espectros podem ser explicadas pela transferência parcial de elétrons dos átomos de prata para os de oxigênio, levando a uma deficiência de elétrons das NPs. Esta deficiência de elétrons tornaria as partículas positivamente carregadas, condição favorável para a complexação com a dupla ligação da olefina (KANG *et al.*, 2007).

A membrana MNp_insitu55 foi também caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão e a imagem obtida pode ser observada na Figura 5.33.

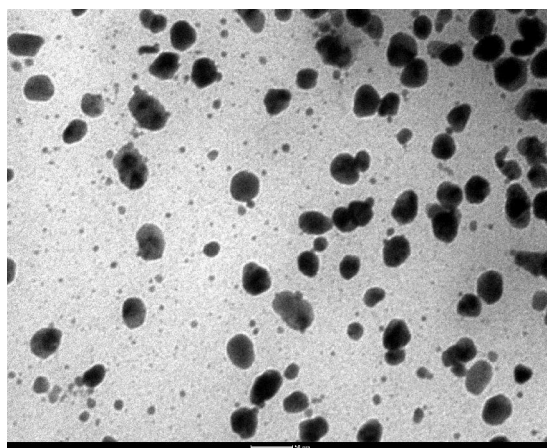


Figura 5.33. Microscopia eletrônica de transmissão da membrana MNp_insitu55.

Analisando a Figura 5.33, pode-se distinguir claramente a morfologia esférica das NPs distribuídas homogêaneamente no polímero. Aparentemente a estrutura do polímero não foi alterada, pois a imagem obtida é característica de uma fase contínua, onde as NPs estão homogêaneamente dispersas. Pode-se perceber que as nanopartículas apresentam tamanhos que variam entre 5 e 40 nm.

As propriedades de transporte das membranas Ny_PU-2, MNp_insitu35 e MNp_insitu55 foram avaliadas em testes de permeação de gases puros, na pressão de alimentação de 4 bar e na temperatura de 25 °C. Os resultados dos testes estão apresentados na Tabela 5.6. A permeabilidade está expressa em GPU, pois não foi possível medir a espessura da membrana com exatidão devido à presença do suporte microporoso. A presença de defeitos impediu a utilização da membrana MNp_insitu75 nos testes de permeação de gases.

Tabela 5.6. Resultados dos testes de permeação aos gases propano e propeno puros.
($\Delta P = 4$ bar e $T = 25$ °C).

Membrana	Permeabilidade Propeno (GPU)	Permeabilidade Propano (GPU)	Seletividade Propeno/Propano
Ny_PU-2	0,052	0,025	2,1
MNp_insitu35	1,15	< 0,01 ^a	> 115 ^a
MNp_insitu55	4,02	< 0,01 ^a	> 402 ^a

^a Permeabilidade ao propano é menor que 0,01 GPU, limite de detecção do equipamento de medida.

Os resultados de permeabilidades e seletividades evidenciam claramente a ocorrência de transporte facilitado nas membranas contendo as NPs. A permeabilidade ao propeno aumenta significativamente com a concentração de prata na membrana. A exemplo dos eletrólitos poliméricos, a presença da maior concentração de prata no meio polimérico facilita o transporte da molécula de propeno através da membrana. Os resultados sugerem que as NPs não apresentam interação significativa com o propano, característica ideal de um agente transportador.

A permeabilidade ao propano foi extremamente baixa, abaixo do limite de detecção do equipamento de medição utilizado, que detecta valores superiores a 0,01GPU. A redução da permeabilidade ao propano pode ser atribuída basicamente aos seguintes fatores: (i) enrijecimento e ordenamento das cadeias do polímero devido a ligações cruzadas com os íons presentes e as NPs, promovendo a formação de estruturas cristalinas impermeáveis; (ii) caminhos tortuosos e longos para a espécie permeante, resultantes da presença das NPs, retardando o processo de difusão (ADAME e BEALL, 2008); (iii) permeabilidade baixa ou nula através das NPs.

O efeito da diminuição de permeabilidade ao propano das membranas sintetizadas pode estar relacionado com todos os fatores mencionados acima. No entanto, um estudo mais aprofundado sobre este tema deverá ser realizado para se obter informações sobre a

contribuição de cada um. Por exemplo, a identificação da presença de fase cristalina e as alterações nas propriedades térmicas e mecânicas podem ser bem caracterizadas por DRX e por análise termomecânica-dinâmica (DMA) (PAN e CHEN, 2007). O transporte ao propeno também é influenciado negativamente por fatores como o enrijecimento das cadeias poliméricas, no entanto, são compensados pelo transporte facilitado promovido pelas NPs.

Cabe ressaltar que os valores obtidos para a permeabilidade e seletividade ao propeno utilizando membranas contendo NPs são muito superiores aos valores reportados na literatura (KANG *et al.*, 2007). A partir destes resultados é possível afirmar que as NPs podem ser usadas como efetivos agentes transportadores em membranas para o transporte facilitado de propeno.

A permeabilidade aos gases foi estudada em diferentes pressões de alimentação e temperatura do sistema, com o objetivo de obter informações sobre o comportamento dessas membranas em diferentes condições de operação. As membranas Ny_PU-2, MNp_insitu35 e MNp_insitu55 foram submetidas a testes de permeação nas seguintes condições: variação de temperatura entre 10 e 65°C e variação de pressão entre 4 e 8 bar. O erro experimental das medidas de permeabilidade foi avaliado fazendo-se a réplica nos valores médios de temperatura e pressão (45 °C e 6 bar). Este valor foi considerado constante para todas as demais condições.

Os resultados dos testes de permeabilidade ao propeno para a membrana Ny_PU-2 estão apresentados na Figura 5.34. Observa-se que houve um aumento da permeabilidade com a pressão em todas as temperaturas de operação. Este comportamento pode ser explicado pelo efeito de plastificação da membrana. A plastificação é decorrente do aumento da solubilidade do gás em pressões mais elevadas, promovendo um processo de inchamento da membrana, aumentando a mobilidade segmental das cadeias. Este feito pode levar a diminuição da seletividade, uma vez que, a sorção e a difusão do permeante mais lento é beneficiada. A plastificação de membranas na separação da mistura propeno/propano em membranas de transporte facilitado também foi verificada por outros

autores (DUARTE, 2003; HESS *et al.*, 2002). Não foi possível obter a permeabilidade ao propano em pressões de 6 e 8 bar devido à condensação deste gás na linha de alimentação da célula de permeação. Estas condições de operação são muito próximas à pressão de saturação deste gás (10,0 bar a 25 °C).

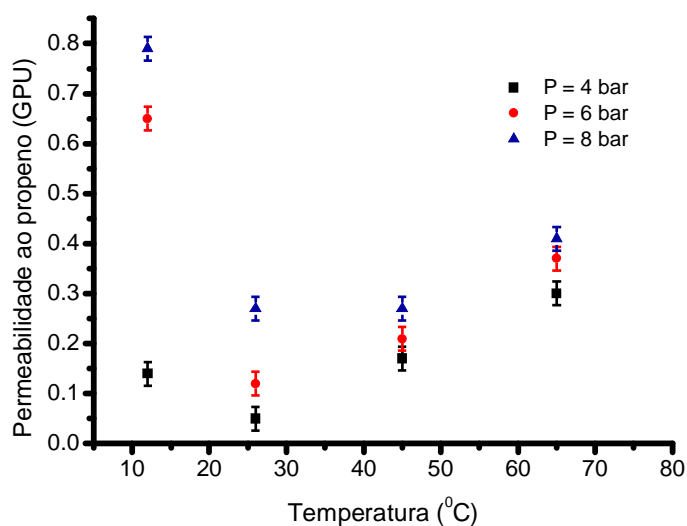


Figura 5.34. Variação da permeabilidade ao propano em função da temperatura em diferentes pressões para a membrana Ny_PU-2.

Pode-se observar nesta mesma figura, que o comportamento da permeabilidade da membrana Ny_PU-2 com a temperatura não é monotônico. A permeabilidade diminui com o aumento da temperatura na faixa de 12-26°C; e a partir de 26°C, a permeabilidade aumenta com a temperatura. Este comportamento é típico da permeação de vapores em elastômeros e pode ser explicado pelos efeitos termodinâmicos e cinéticos que controlam a sorção e a difusão em polímeros. Geralmente, a solubilidade diminui com o aumento da temperatura, enquanto que a difusão aumenta. Em polímeros elastoméricos, usualmente a etapa dominante é a sorção (BAKER, 2004). Em temperaturas baixas a condensabilidade do propano aumenta significativamente, promovendo um aumento da sorção deste gás no polímero, sendo ainda mais expressivo em pressões próximas à sua pressão de saturação. A solubilidade pode se mostrar bastante sensível a modificações na temperatura em regiões de baixa temperatura. Já para temperaturas superiores a 26 °C a permeabilidade aumenta com a temperatura, principalmente, devido ao aumento da difusão deste gás no polímero. Em

temperaturas mais elevadas a mobilidade segmental das cadeias poliméricas aumenta facilitando a difusão do gás através da membrana, elevando assim a permeabilidade (PINNAU e HE, 2004). Desta forma, a permeabilidade atingirá um ponto de mínimo, como observado na Figura 5.34. Este comportamento também foi observado por LIU *et al.* (2006), em testes de permeabilidade ao propeno em membranas de poli(éter-amida).

Além disso, o efeito da temperatura na solubilidade e difusividade é influenciado pela pressão, que também afeta a sorção do gás permeante na membrana. Em altas pressões, a sorção do gás na membrana é elevada, provocando o inchamento do polímero e aumentando a mobilidade segmental das cadeias, e por consequência, o aumento da difusão. Observa-se também, que a dependência com a pressão é mais significativa a temperaturas mais baixas. Por exemplo, a 45°C, o aumento da pressão de 4 para 8 bar resultou em 60 % de aumento na permeabilidade ao propeno (de 0,17 para 0,27 GPU), enquanto que a 12°C, a permeabilidade foi mais de cinco vezes maior (de 0,14 para 0,79 GPU).

Para a membrana MNp_insitu35 também ocorreu o fenômeno de plastificação da membrana com o aumento da pressão de alimentação, como observado na Figura 5.35. No entanto, para esta membrana o comportamento da permeabilidade é distinto, diminuindo com o aumento da temperatura em toda a faixa considerada. Observa-se também que esta queda na permeabilidade é mais acentuada para as pressões mais elevadas. Este comportamento é típico para vapores em membranas elastoméricas, onde o processo de sorção é dominante. O propeno sorvido na membrana faz a matriz inchar resultando em um aumento tanto da solubilidade quanto da difusividade. Dois fenômenos podem ser observados: (i) aumento da solubilidade com a pressão; (ii) decréscimo da solubilidade com o aumento da temperatura (SHI *et al.*, 2006). Neste caso, a diminuição da solubilidade não foi compensada pelo aumento da difusividade com o aumento da temperatura, resultando na queda da permeabilidade. É possível que a redução na mobilidade segmental devido à presença de NPs torne a difusividade pouco sensível a temperatura na faixa estudada e, portanto, apenas modificações no processo de sorção determinariam a tendência do comportamento da permeabilidade membrana com o aumento da temperatura.

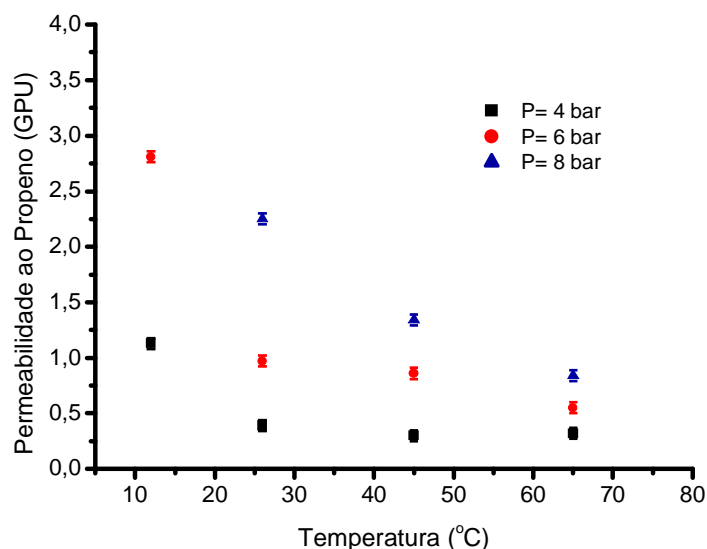


Figura 5.35. Variação da permeabilidade ao propeno em função da temperatura em diferentes pressões para a membrana MNp_insitu35.

Para a membrana MNp_insitu55 (Figura 5.36), foi observado um comportamento similar da permeabilidade em função da temperatura e da pressão. Para a pressão de 4 bar, a permeabilidade foi praticamente a mesma em toda a faixa de temperatura. Com o aumento da pressão, a solubilidade do gás na membrana aumenta, promovendo o aumento da permeabilidade em temperaturas mais baixas.

Diversos trabalhos na literatura demonstram que membranas poliméricas freqüentemente são mais seletivas a baixas temperaturas e altas pressões (PINNAU e HE, 2004; LIU *et al.*, 2006; SHI *et al.*, 2006). De fato, os resultados apresentados neste trabalho indicam que as condições mais favoráveis para a permeação de propeno são elevadas pressões e baixas temperaturas. Obviamente, um estudo mais aprofundado deve ser realizado de forma a considerar efeitos advindos do processo de separação da mistura dos gases, uma vez que os testes realizados nesta tese consideram apenas a permeação a gases puros.

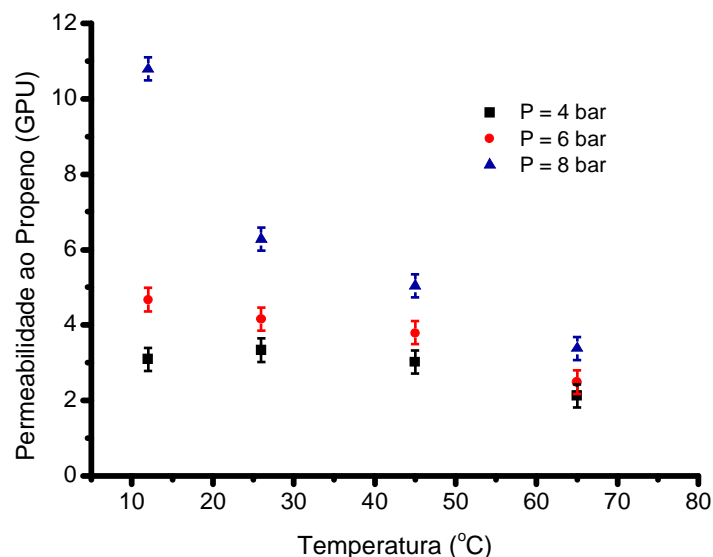
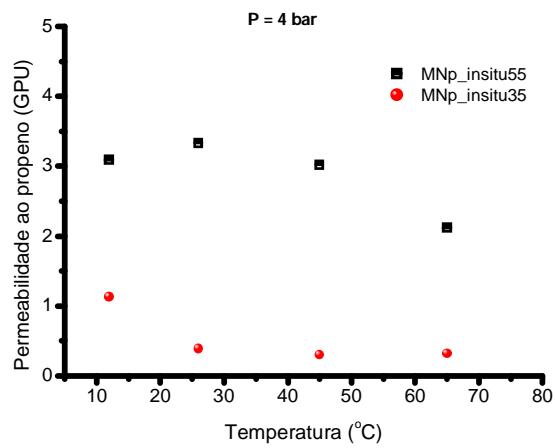
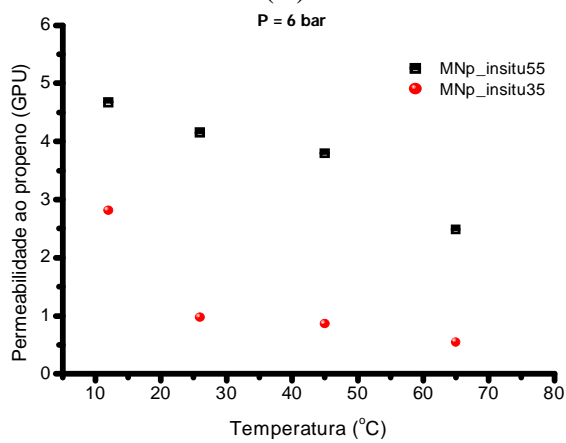


Figura 5.36. Variação da permeabilidade ao propeno em função da temperatura em diferentes pressões para a membrana MNp_insitu55.

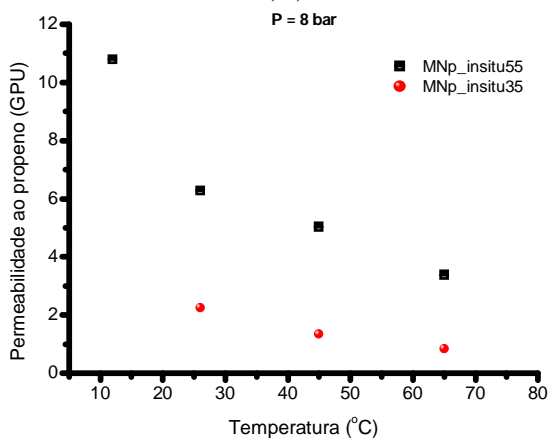
A concentração de prata na membrana também influencia na permeabilidade do propeno, como visto na Tabela 5.6. Este comportamento também foi verificado nos testes em diferentes condições de operação. Como pode ser visto nos gráficos da Figura 5.37, os valores de permeabilidade para a membrana MNp_insitu55 foram superiores aqueles para a membrana MNp_insitu35 para todas as condições. O aumento da concentração de prata deve ter promovido o surgimento de regiões semicristalinas no polímero, dificultando tanto a sorção como a difusão do propeno, o que comprova mais uma vez a ocorrência do mecanismo de transporte facilitado. A Tabela 5.7 apresenta as permeabilidades obtidas em diferentes temperaturas e pressões, bem como os dados dos testes de réplica.



(A)



(B)



(C)

Figura 5.37. Comparação do comportamento da permeabilidade em função da temperatura para as membranas MNp_insitu35 e MNp_insitu55 em diferentes pressões de alimentação: (A) P = 4 bar; (B) P = 6 bar; (C) P = 8 bar.

Tabela 5.7. Valores de permeabilidade ao propeno para as membranas em diferentes temperaturas e pressões.

ΔP (bar)	Temperatura (°C)	Permeabilidade ao propeno (GPU)		
		NY_PU-2	MNp_insitu35	MNp_insitu55
4	12	0,14	1,13	3,09
	26	0,05	0,39	3,33
	45	0,17	0,30	3,02
	65	0,30	0,32	2,12
6	12	0,65	2,81	4,67
	26	0,12	0,86	4,15
	45	0,21	0,55	3,79
	65	0,37	0,97	2,48
6	45	0,28	0,88	2,20
		0,28	0,87	2,34
		0,27	0,85	2,24
8	12	0,79	NM	10,79
	26	0,27	1,34	6,28
	45	0,27	0,84	5,03
	65	0,41	2,25	3,38

Cabe ressaltar que são muitas as variáveis que integram o processo de formação de membranas e o procedimento empregado neste estudo é ainda mais complexo, uma vez que envolve a síntese de NPs *in situ*. Neste processo, as variáveis como temperatura (ambiente, agitação, evaporação), umidade (do ar e do solvente), velocidade e tempo de agitação da

solução, potência de irradiação ultravioleta e tempo de exposição, além das condições de espalhamento sobre o suporte (aderência, espessura), entre outros, dificultam a análise de efeitos das variáveis de preparação sobre a permeabilidade da membrana. A principal consequência é um elevado valor para o erro experimental, como exemplificado na Tabela 5.8 que apresenta os resultados de permeabilidade de três membranas preparadas em dias diferentes. A variação dos valores das permeabilidades dificulta a avaliação do erro experimental no método de preparo dessas membranas. Desta forma, a avaliação do erro experimental nos dados de permeabilidade foi realizada apenas para o sistema de medição.

Tabela 5.8. Valores de permeabilidade ao propeno e seletividade para a membrana MNp_insitu55 ($\Delta P = 4\text{bar}$ e $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).

Membrana	Permeabilidade Propeno (GPU)	Seletividade Propeno/Propano ^a
MNp_insitu55 (A)	2,39	> 239
MNp_insitu55 (B)	4,02	> 402
MNp_insitu55 (C)	3,33	> 333

^a Permeabilidade ao propano é menor que 0,01 GPU, limite de detecção do equipamento de medida.

Por fim, foi realizado um teste de longa duração para avaliar o desempenho de separação da membrana MNp_insitu55 com o tempo de permeação. A membrana foi submetida à permeação contínua dos gases na pressão de alimentação de 4 bar e temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) durante sete dias. Para a aquisição dos dados de permeação, diariamente o sistema era fechado e os dados coletados durante duas horas. Após este período, a válvula do permeado era novamente aberta e o gás enviado para a capela. Os resultados destes testes estão apresentados nas Figura 5.38 e Figura 5.39. Os testes com propeno e propano foram realizados separadamente com membranas retiradas de uma mesma amostra. A permeabilidade ao propano manteve-se muito baixa, com alguns valores ficando abaixo do limite de detecção do equipamento de medição. Em compensação, a permeabilidade ao propeno manteve-se elevada e praticamente constante no intervalo de

sete dias, mostrando que a membrana contendo NPs, além de apresentar elevada eficiência na separação de propeno/propano, é altamente estável no intervalo considerado. Para confirmar esta estabilidade, a membrana usada na permeação de propeno foi armazenada em dessecador e, após 75 dias, novamente testada e, surpreendentemente, manteve sua seletividade.

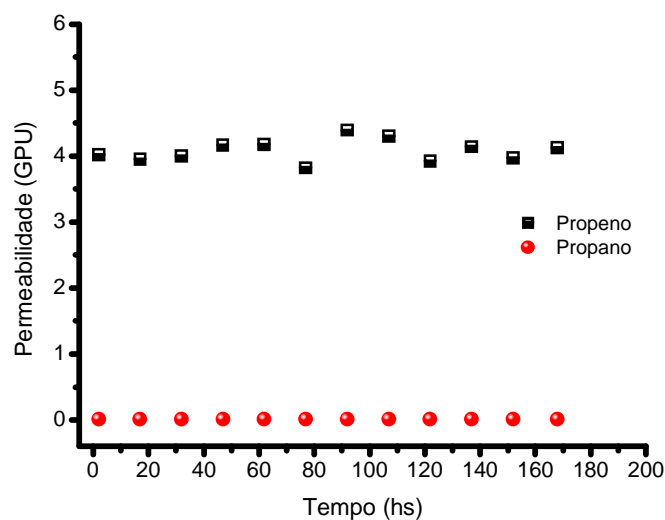


Figura 5.38. Valores de permeabilidade ao propeno e propano nos testes de longa duração da membrana MNp_insitu55 ($\Delta P = 4\text{bar}$ e $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).

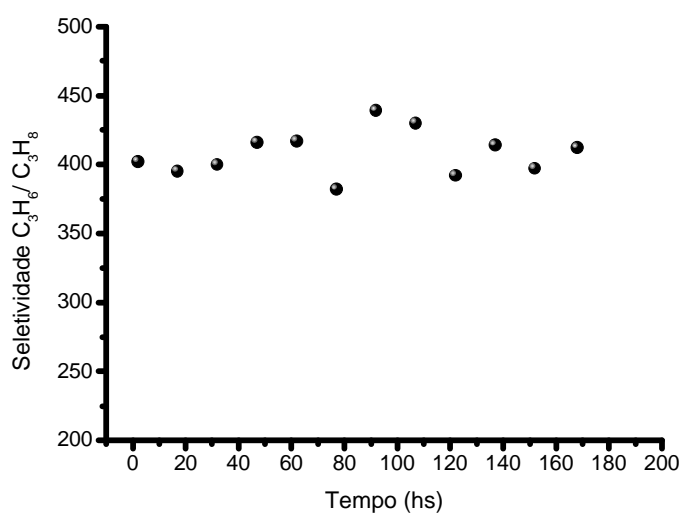


Figura 5.39. Variação da seletividade ao propeno com o tempo para o teste de longa duração da membrana MNp_insitu55 ($\Delta P = 4\text{bar}$ e $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).

Podem ser feitas algumas considerações finais sobre a contribuição deste trabalho de tese sobre membranas de transporte facilitado para a separação propeno/propano. Membranas contendo NPs foram preparadas por um novo método de síntese, obtendo-se seletividades ideais ao propeno bastante elevadas, o que constitui grande motivação para a continuidade das pesquisas desenvolvidas nesta tese. A estabilidade das membranas contendo nanopartículas é bastante superior aos eletrólitos poliméricos inicialmente estudados. Todos os resultados obtidos nesta tese podem se constituir referências importantes na pesquisa e no futuro desenvolvimento de membranas comerciais para a separação de misturas propeno/propano.

6 Conclusões e Sugestões

Esta seção tem o objetivo destacar as principais conclusões que foram obtidas no decorrer deste trabalho. Os objetivos inicialmente traçados para a presente tese foram inteiramente alcançados, no entanto, na vida científica, a cada descoberta se abrem novos horizontes. As novas perspectivas e a ansiedade na busca do conhecimento são as forças motivadoras na vida de um pesquisador, e o que parece ser um fechamento de um trabalho, nada mais é que o início de um caminho de grandes descobertas. Deste modo, neste capítulo também estão apresentadas uma gama de assuntos para futuras investigações, bem como sugestões para a continuidade desta linha de pesquisa.

6.1 Conclusões

Em um primeiro momento, procurou-se obter maior conhecimento sobre os fenômenos envolvidos na síntese de membranas poliméricas contendo sais de metais de transição, levando por fim ao desenvolvimento de uma membrana contendo agentes transportadores específicos para o propeno, altamente estáveis e eficientes, as nanopartículas de prata. No decorrer desta investigação, as seguintes conclusões foram obtidas:

i) dentre os sais de metais de transição investigados, os sais de prata apresentaram melhor solubilização na matriz do poliuretano PU-1 e também melhores propriedades de transporte ao propeno;

ii) o sal AgCF_3SO_3 apresentou melhor desempenho como agente transportador em comparação ao sal AgSbF_6 . Este comportamento se deve, provavelmente, ao tamanho do ânion triflato, que, por ser mais volumoso, se dissocia mais facilmente do cátion, permitindo que o íon Ag^+ fique mais disponível para a complexação com o propeno;

iii) as membranas preparadas a partir dos diferentes poliuretanos (PU-1 e PU-2) e o sal AgCF_3SO_3 apresentaram valores satisfatórios de permeabilidades e seletividades ao propeno, se mostrando como agentes transportadores adequados para o transporte de propeno;

iv) os íons prata são muito instáveis quimicamente sendo facilmente reduzidos a partículas de prata metálica que tendem a se aglomerar, perdendo, portanto, suas propriedades de transporte com o tempo. As membranas contendo os sais de prata mostraram sinais de degradação, possivelmente associados à forte interação entre o cátion Ag^+ e os grupos doadores de elétrons presentes no polímero;

v) nanopartículas de prata em meio aquoso e orgânico foram sintetizadas com êxito, apresentando espectros eletrônicos característicos da presença das mesmas;

vi) foi possível a obtenção de filmes nanocompósitos de poliuretano e nanopartículas de prata em meio orgânico. Alguns filmes ficaram muito espessos e quebradiços, possivelmente devido ao excesso de PVP utilizado na síntese das nanopartículas;

vii) a interação entre as nanopartículas de prata e o propeno pode ser verificada por análise de termodesorção das membranas MNp_L1 e MNp_Lqsn. A membrana MNp_L1 apresentou maior capacidade de desorção de propeno;

viii) as membranas contendo as nanopartículas de prata incorporadas no polímero não apresentaram propriedades de transporte facilitado da olefina. Dois efeitos podem ter ocorrido: i) baixa concentração de Nps de prata; ii) passivação das Nps de prata pelo polímero PVP, que pode ter causado uma blindagem da superfície das mesmas, impedindo

a interação com as moléculas de propeno nas condições em que os testes de permeação foram realizados;

ix) foi possível a obtenção de membranas compostas contendo nanopartículas de prata sintetizadas *in situ* no polímero utilizando irradiação ultravioleta como método de redução;

x) o polímero poliuretano não apresentou características de degradação após a submissão à irradiação ultravioleta no mesmo período em que foram submetidas as membranas;

xi) existe um limite de concentração na incorporação do sal de prata no poliuretano PU-2. A membrana contendo 75% m/m apresentou visível degradação e mudanças significativas na estrutura do polímero foram evidenciadas por análise de espectroscopia no infravermelho;

xii) interações entre as espécies de prata presentes na membrana e os grupos doadores de elétrons do polímero foram identificadas através dos deslocamentos das bandas referentes a estes grupos nos espectros de infravermelho;

xiii) como observado por microscopia eletrônica de transmissão, as nanopartículas de prata sintetizadas estão homoganeamente dispersas na membrana e apresentam tamanhos que variam entre 5 e 40 nm;

xiv) o uso da técnica de XPS possibilitou a identificação de nanopartículas de prata presentes na superfície da membrana e também as mudanças do seu ambiente químico devido a interações com o polímero. Os resultados indicam que a superfície das nanopartículas foi carregada positivamente devido a coordenação com o grupo carbonila, uma vez que a densidade eletrônica do oxigênio aumentou;

xx) o poliuretano é um polímero adequado para a síntese das nanopartículas de prata, uma vez que interage com a superfície das mesmas induzindo a polarização de sua superfície, condição favorável para a complexação com o propeno;

xxi) as membranas contendo as nanopartículas de prata geradas *in situ* apresentaram considerável aumento na seletividade e na permeabilidade ao propeno, quando comparadas à membrana sem agente transportador. Concomitantemente, a permeabilidade ao propano diminuiu com a presença de nanopartículas de prata na membrana, reduzindo a valores inferiores a 0,01 GPU. Foi observado o aumento da permeabilidade e seletividade com a concentração de sal de prata na membrana;

xxii) para as membranas contendo as nanopartículas de prata, foi observada a diminuição da permeabilidade ao propeno com o aumento da temperatura de operação. As nanopartículas de prata promovem diferenças significativas nas propriedades de transporte do polímero, interferindo nos fenômenos de sorção e difusão do gás propeno através da membrana. Também foi observado um aumento da permeabilidade ao propeno em pressões mais elevadas, devido principalmente ao aumento da solubilidade do gás e/ou plastificação do polímero. Este efeito foi mais acentuado em baixas temperaturas, onde a condensabilidade do propeno aumenta;

xxiii) por fim, resultados surpreendentes e muito promissores foram obtidos na avaliação das propriedades de transporte em função do tempo de operação. A membrana MNp_insitu55 apresentou estabilidade em termos de permeabilidade e seletividade ao propeno durante um período de testes de 168 horas. Após 75 dias esta mesma membrana foi submetida a testes de permeabilidade aos gases propano e propeno, e os resultados demonstraram que esta manteve suas propriedades de transporte permanecendo altamente seletiva.

6.2 Sugestões

Os objetivos da presente tese foram satisfatoriamente alcançados, contudo, por se tratar de um assunto bastante atual e em constante transformação, abrem-se várias possibilidades para futuras investigações. Algumas sugestões para a continuação e avanço desta linha de pesquisa estão listadas a seguir:

i) realizar estudos sistemáticos na síntese de nanopartículas de prata em meio orgânico com maior controle das condições de preparo, utilizando ferramentas de planejamento experimental;

ii) incorporar maiores quantidades de de Nps de prata estabilizadas por PVP no polímero e avaliar os efeitos em termos de estrutura e propriedades de transporte ao propano e propeno;

iii) estudar mais detalhadamente as propriedades das nanopartículas de prata quando incorporadas ou formadas no próprio polímero, utilizando técnicas de caracterização como MET, FTIR, TD, DRX e XPS;

iv) avaliar as propriedades de transporte das membranas contendo nanopartículas de prata sintetizadas *in situ* em diferentes concentrações com o objetivo de se obter propriedades satisfatórias com mínima quantidade de prata;

v) utilizar diferentes sais de prata como precursores na formação de nanopartículas, como por exemplo, o nitrato de prata;

vi) avaliar as propriedades de transporte em diferentes condições de operação para a mistura dos gases, realizando testes de longa duração;

vii) preparar membranas do tipo fibra oca através do recobrimento de um suporte microporoso com a solução polimérica contendo as nanopartículas de prata;

viii) construir módulos com maior área de permeação para testes em maior escala.

7 Referências Bibliográficas

ABIQUIM, Associação brasileira da indústria química e produtos derivados, *Anuário da indústria química brasileira*, São Paulo, 2006.

ADAME, D., BEALL, G. W. “Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion”, *Applied Clay Science*, In Press, 2008.

AVGIDOU, M. S., KORILI, S. A., KALDIS, S. P., SAKELLAROPOULOS, G. P. “Permeation behavior of FCC gas hydrocarbons through a polyimide membrane”, *Proceedings of International Conference on Membranes – ICOM*, Toronto, Canada, 1999.

BAI, S., SRIDHAR, S., KHAN, A. A. “Metal-ion mediated separation of propylene from propane using PPO membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 147, pp. 131-139, 1998.

BAI, S., SRIDHAR, S., KHAN, A. A. “Recovery of propylene from refinery off-gas using metal incorporated ethylcellulose membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 174, pp. 64-79, 2000.

BAKER, R. W. “Future Directions of Membrane Gas Separation Technology”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, pp. 1393-1411, 2002.

BAKER, R. W., *Membrane Technology and Application*. 2nd edition, England, John Wiley & Sons Ltd, 2004.

BAKER, R. W., WJUMANS, G. J. "The solution-diffusion model: a review", *Journal of Membrane Science*, v. 107, pp. 1-21, 1995.

BERNSON, A., LINDGREN, J., HUANG, W., FRECH, R. "Coordination and conformation in PEO, PEGM and PEG systems containing lithium or lanthanum triflate", *Polymer*, v. 36(23), pp. 4471-4478, 1995.

BURNS, R. L., KOROS, W. J. "Structure property relationships for poly(pyrrolone-imide) gas separation membranes". *Macromolecules*, v. 36(7), pp. 2374-2381, 2003.

CAMILO, R. L., *Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto Recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como Material Híbrido em Nanotecnologia*. Tese de doutorado, IPEN/USP, São Paulo, SP, Brasil, 2006.

CARVALHO, R. B. *Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pela Técnica de Precipitação por Imersão de Duas Soluções Poliméricas Extrusadas Simultaneamente*. Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

CHAN, S. S., WANG, R., CHUNG, T.-S., LIU, Y. "C₂ and C₃ hydrocarbon separations in poly(1,5-naphthalene-2,2'-bis(3,4-phthalic) hexafluoropropane) diimide (6fda-1,5-nda) dense membranes". *Journal of Membrane Science*, v. 210, pp. 55-64, 2002.

CHOI, S., KIM, J. H., KANG, Y. S. "Wide-angle x-ray scattering studies on the structural properties of polymer electrolytes containing silver ions". *Macromolecules*, v. 34, pp. 9087-9092, 2001.

CÍRKVA, V., HÁJEK, M. "Microwave photochemistry. Photoinitiated radical addition of tetrahydrofuran to perfluorohexylethene under microwave irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 123, pp. 21-23, 1999.

CORMA, A., MELO, F. V., SAUVANAUD, L., ORTEGA, F. "Light Cracked Naphtha Processing: Controlling Chemistry for Maximum Propylene Production", *Catalysis Today*, v. 107, pp. 669-706, 2005.

COSTA, A. R., DANIELS, R., HE, Z., MORISATO, A., PINNAU, I. "Membrane process for the recovery of propylene from chemical industry waste streams". *6th. World Congress of Chemical Engineering*, Melbourne, Australia, 2001.

CUSSLER, E. L., ARIS, R., BHOWN, A. "On the limits of facilitated diffusion", *Journal of Membrane Science*, v. 43, pp. 149-164, 1989.

DAN, C. H., LEE, M. H., KIM, Y. D., MIN, B. H., KIM, J. H. "Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites", *Polymer*, v. 47(19), pp. 6718-6730, 2006.

DELANEY, M. S., REDDY, D. WESSLING, R. A. "Oxygen/nitrogen transport in glassy polymers with oxygen-binding pendent groups", *Journal of Membrane Science*, v. 49, pp. 15-36, 1990.

DIGAR, M., HUNG, S. L., WANG, H. L., WEN, T. C., GOPALAN, A. "Study of ionic conductivity and microstructure of a cross-linked polyurethane acrylate electrolyte", *Polymer*, v. 43(3), pp. 681-691, 2002.

DUARTE, L. D., *Desenvolvimento de Membranas Contendo Metais de Transição para o Transporte Facilitado de Propeno*. Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

ELDRIDGE, R. B. "Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, pp. 2208-2212, 1993.

FERRY, A., JACOBSON, P., VAN HEUMEN, J. D., STEVENS, J. R. "Raman, infra-red and D.S.C. studies of lithium coordination in a thermoplastic polyurethane", *Polymer*, v. 37(5), pp. 737-744, 1996.

GEDANKEN, A. "Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials", *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 11(2), pp. 47-55, 2004.

GHOSAL, K., FREEMAN, B. D. "Gas separation using polymeric membranes: An overview", *Polymer for Advanced Technologies*, v. 5, pp. 673-697, 1994.

GONSALVES, K. E., LI, H., PEREZ, R., SANTIAGO, P., JOSE-YACAMAN, M. "Synthesis of nanostructured metals and metal alloys from organometallics", *Coordination Chemistry Reviews*, v. 206-207, pp. 607-630, 2000.

GRAY, F. M., *Solid Polymer Electrolytes*. New York, USA, VCH Publishers, Inc., 1991.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., FERRAZ, H., DUARTE, L. T. *Processos de separação com membranas: curso ministrado na escola piloto em engenharia química*. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

HESS, S., SCHARFENBERGER, G., STAUDT-BICKEL, C., LICHTENTHALER, R. N. "Propylene/propane separation with copolyimides containing benzo-15-crown-5-ether to incorporate silver ions", *Desalination*, v. 145, pp. 359-364, 2002.

HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. "O processo sol-gel: uma visão físico-química", *Química Nova*, v. 18, pp. 171-180, 1995.

HO, W. S., DOYLE, G. D., SAVAGE, D. W., PRUETT, R. L. "Olefin separation via complexation with cuprous diketonate", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 27, pp. 334-337, 1988.

HSIUE, G.-H., YANG, J.-S. "Novel methods in separation of olefin/paraffin mixtures by functional polymeric membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 82, pp. 117-128, 1993.

HIRAYAMA, Y., TANIHARA, N., KUSUKI, Y., KASE, Y., HARAYA, K., OKAMOTO, K.-I. "Permeation properties to hydrocarbons, perfluorocarbons and chlorofluorocarbons of

cross-linked membranes of polymethacrylates with poly(ethylene oxide) and perfluorononyl moieties”, *Journal of Membrane Science*, v. 163, pp. 373-381, 1999.

ILINITCH, O. M., SEMIN, G. L., CHERTOVA, M. V., ZAMARAIEV, K. I. “Novel Polymeric Membranes for Separation of Hydrocarbons”, *Journal of Membrane Science*, v. 66, pp. 1-8, 1992.

IRUSTA, L., FERNANDEZ-BERRIDI, M J. “Photooxidative behavior of segmented aliphatic polyurethanes”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, pp. 113-119, 1999.

ITO, A., HWANG, S.-T. “Permeation of propane and propylene through cellulosic polymer membranes”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 38, pp. 483-490, 1989.

JOHNSON, B. M., BAKER, R. W., MATSON, S. L., SMITH, K. L., ROMAN, I. C., TUTTLE, M. E., LONSDALE, H. K. “Liquid membranes for the production of oxygen-enriched air-ii. facilitated-transport membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 31, pp. 31-67, 1987.

JOSE, B., RYU, J. H., LEE, B. G., LEE, H., KANG, Y., KIM, H. S. “Effect of phthalates on the stability and performance of AgBF₄-PVP membranes for olefin/paraffin separation”, *Chemical Communications*, v. 20, pp. 2046-2047, 2001.

JOSE, B., RYU, J. H., KIM, Y. J., KIM, H., KANG, Y. S., LEE, S. D., KIM, H. S. “Effect of plasticizers on the formation of silver nanoparticles in polymer electrolyte membranes for olefin/paraffin separation”, *Chemistry of Materials*, v. 14, pp. 2134-2139, 2002.

KANG, B., WU, J. W. “Fabrication of gold/polyvinyl-alcohol nano-composites by photoreduction”, *Journal of the Korean Physical Society*, v. 49(3), pp. 955-958, 2006.

KANG, S. W., KIM, J. H., OH, K. S., WON, J., CHAR K., KIM, H. S., KANG, Y. S. “Highly stabilized silver polymer electrolytes and their application to facilitated olefin transport membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 236, pp. 163-169, 2004.

KANG, S. W., KIM, J. H., CHAR K., KANG, Y. S. “Chemical activation of AgNO₃ to form olefin complexes induced by strong coordinative interactions with phthalate oxygens

of poly(ethylene phthalate)”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, pp. 4011-4014, 2006.

KANG, S. W., JONG, J., PARK, J. H., KIM, J. H., MUN, S. H., CHO, J., CHAR, K., KANG, Y. S. “Nanocomposite membranes containing positively polarized gold nanoparticles for facilitated olefin transport”, *Journal of Membrane Science*, v. 321(1), pp. 90-93, 2008.

KANG, Y. S., KANG, S. W., KIM, H., KIM, J. H., WON, J., KIM, C. K., CHAR, K. “Interaction with olefins of the partially polarized surface of silver nanoparticles activated by p-benzoquinone and its implications for facilitated olefin transport”, *Advanced Materials*, v. 19(3), pp. 475-479, 2007.

KELLY, K. L., CORONADO, E., ZHAO, L. L., SCHATZ, G. C. “The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107(3), pp. 668-677, 2003.

KHAN, A. S., AHMED, Z., EDIRISINGHE, M. J., WONG, F. S. L., REHMAN, I. U. “Preparation and characterization of a novel bioactive restorative composite based on covalently coupled polyurethane–nanohydroxyapatite fibres”, *Acta Biomaterialia*, v. 4(5), pp. 1275-1287, 2008.

KIM, Y. H., RYU, J. H., BAE, J. Y., KANG, Y. S., KIM, H. S. “Reactive polymer membranes containing cuprous complexes in olefin/paraffin separation”, *Chemical Communications*, pp. 195-196, 2000.

KIM, J. H., MIN, B. R., KIM, C. K., WON, J., KANG, Y. S. “Role of transient cross-links for transport properties in silver-polymer electrolytes”, *Macromolecules*, v. 34, pp. 6052-6055, 2001a.

KIM, C. K., KIM, C. K., LEE, B. S., WON, J., KIM, H. S., KANG, Y. S. “Density functional theory studies on the reaction mechanisms of silver ions with ethylene in facilitated transport membranes: a modeling study”, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, pp. 9024-9028, 2001b.

KIM, J. H., MIN, B. R., KIM, C. K., WON, J., KANG, Y. S. "Spectroscopic Interpretation of Silver Ion Complexation in Silver Polymer Electrolytes", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, pp. 2786-2790, 2002.

KIM, J. H., MIN, B. R., WON, J., KANG, Y. S. "Anomalous temperature dependence of facilitated propylene transport in silver polymer electrolyte membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 227, pp. 197-206, 2003a.

KIM, J. H., MIN, B. R., KIM, H. S., WON, J., KANG, Y. S. "Facilitated transport of ethylene across polymer membranes containing silver salt: effect of HBF₄ on the photoreduction of silver ions", *Journal of Membrane Science*, v. 212, pp. 283-288, 2003b.

KIM, J. H., WON, J., KANG, Y. S. "Olefin-induced dissolution of silver salts physically dispersed in inert polymers and their application to olefin/paraffin separation", *Journal of Membrane Science*, v. 241, pp. 403-407, 2004a.

KIM, J. H., WON, J., KANG, Y. S. "Silver polymer electrolytes by π -complexation of silver ions with polymer containing C=C bond and their application to facilitated olefin transport membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 237, pp. 199-202, 2004b.

KIM, J. H., PARK, S. M., WON, J., KANG, Y. S. "Unusual separation property of propylene/propane mixtures through polymer/silver complex membranes containing mixed salts", *Journal of Membrane Science*, v. 248, pp. 171-176, 2005a.

KIM, H. S., KANG, Y. S., LEE, B. G., LEE, H. J., RYU, J. H. *Method for producing silver salt-containing facilitated transport membrane for olefin separation having improved stability*. United States Patent No. 6.878.409, 2005b.

KIM, J. H., MIN, C. K., KIM, H. S., WON, J., KANG, Y. S. "Role of anions for the reduction behavior of silver ions in polymer/silver salt complex membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 250, pp. 207-214, 2005c.

KIM, J. S., “Reduction of silver nitrate in ethanol by poly(N-vinylpyrrolidone)”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 13(4), pp. 566-570, 2007.

KIM, Y. W., LEE, K., LEE, K. J., MIN, B. R., KIM, J. H. “In situ formation of silver nanoparticles within an amphiphilic graft copolymer film”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 45, pp. 1283–1290, 2007.

KOBAYASHI, Y., SALGUEIRINO-MACEIRA, V., LIZ-MARZÁN, L. M. “Deposition of silver nanoparticles on silica spheres by pretreatment steps in electroless plating”, *Chemistry of Materials*, v. 13, pp. 1630-1633, 2001.

KOROS, W. J., CHERN, R. T. “Separation of gaseous mixtures using polymer membranes”. In: *Handbook of Separation Process Technology*. New York, USA, John Wiley & Sons, Inc., 1987.

KOROS, W. J., HELLUMS, M. W. “Transport Properties”. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York, USA, John Wiley & Sons, Inc., 1989.

KOROS, W. J., MOADDEB, M. “Gas Barreir Polymers”. In: *Polimeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications*. Boca Raton, CRC Press, 1996.

KROL, J. J., BOERRIGTER, M., KOOPS, G. H. “Polyimide hollow fiber gas separation membranes: preparation and the suppression of plastification in propane/propylene environments”, *Journal of Membrane Science*, v.184, pp.275-286, 2001.

LEBLANC, O. H., WARD, W. J., MATSON, S. L., KIMURA, S. G. “Facilitated transport in ion-exchange membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 6, pp. 339-343, 1980.

LEE, S. M., CHEN, C. Y., WANG, C. C., HUANG, H. Y. “The effect of EPIDA units on the conductivity of poly(ethylene glycol)–4,4 -diphenylmethane diisocyanate-EPIDA polyurethane electrolytes”, *Electrochimica Acta*, v. 48(6), pp. 669-677, 2003.

LIU, L., FENG, X., CHAKMA, A. "Unusual behavior of poly(ethylene oxide)/AgBF₄ polymer electrolyte membranes for olefin-paraffin separation", *Separation and Purification Technology*, v. 38, pp. 255-263, 2004.

LIU, L., CHAKMA, A., FENG, X. "Propylene separation from nitrogen by poly(ether block amide) composite membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 279, pp. 645-654, 2006.

LIZ-MARZÁN, L. M. "Nanometals: formation and color", *Materials Today*, pp. 26-31, 2004.

LIZ-MARZÁN, L. M. "Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles", *Langmuir*, v. 22, pp. 32-41, 2006.

MASALA, O., SESHADRI, R. "Synthesis routes for large volumes of nanoparticles", *Annual Review of Materials Research*, v. 34, pp. 41-81, 2004.

MICHAEL, D., MINGOS, P. "A historical perspective on Dewar's landmark contribution to organometallic chemistry", *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 635, pp. 1-8, 2001.

MISHRA, A. K., CHATTOPADHYAY, D. K., SREEDHAR, B., RAJU, K. V. S. N. "FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings", *Progress in Organic Coatings*, v. 55(3), pp. 231-243, 2006.

MORISATO, A., HE, Z., PINNAU I., MERKEL, T. C. "Transport properties of PA12-PTMO/AgBF₄ solid polymer electrolyte membranes for olefin/paraffin separation", *Desalination*, v. 145, pp. 347-351, 2002.

MOYA, S. F. *Estudo da Ativação e Acoplamento não Oxidativo do Metano em Catalisadores Metálicos Suportados: Efeito do Método de Síntese sobre Propriedades Estruturais e Atividade Catalítica*. Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd.edition. The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1991.

MURRAY, C. B., KAGAN, C. R., BAWENDI, M. G. “Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystals Assemblies”, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 30, pp. 545-610, 2000.

NISHIDE, N., OHYANOGLI, O., OKADA, O., TSUCHIDA, E. “Dual-mode transport of molecular oxygen in a membrane containing a cobalt porphyrin complex as a fixed carrier”, *Macromolecules*, v. 20, pp. 417-422, 1987.

NOBLE, R. “Analysis of facilitated transport with fixed site carrier membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 50, pp. 207-214, 1990.

NOBLE, R. “Facilitated transport mechanism in fixed site carrier membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 60, pp. 297-306, 1991.

NOBLE, R. “Generalized microscopic mechanism of facilitated transport in fixed site carrier membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 75, pp. 121-129, 1992.

OZIN, G. A. “Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions”, *Advanced Materials*, v. 4(10), pp. 612-649, 1992.

PAN, H., CHEN, D. “Preparation and characterization of waterborne polyurethane/attapulgite nanocomposites”, *European Polymer Journal*, v. 43(9), pp. 3766-3772, 2007.

PASTORIZA-SANTOS, I., LIZ-MARZÁN, L. M. “Formation and stabilization of silver nanoparticles through reduction by N, N-Dimethylformamide”, *Langmuir*, v. 15, pp. 948-951, 1999.

PASTORIZA-SANTOS, I., LIZ-MARZAN, L. M., SERRA-RODRÍGUEZ, C. “Self-assembly of silver particle monolayers on glass from Ag⁺ solutions in DMF”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 221, pp. 236-241, 2000.

PASTORIZA-SANTOS, I., LIZ-MARZAN, L. M. "Formation of PVP-protected metal nanoparticles in DMF", *Langmuir*, v. 18, pp. 2888-2894, 2002.

PEREIRA, C. C. *Desenvolvimento de Fibras Ocas Anisotrópicas para Separação de Gases*. Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.

PESSOA, L. G. *Membranas de Poliuretano para Desidratação de Etanol por Pervaporação*. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1983.

PINNAU, I., TOY, L. G., CASILLAS, C. *Olefin Separation Membrane and Process*. US Patent No. 5.670.051, 1997a.

PINNAU, I., TOY, L., SUNDERRAJAN, S., FREEMAN, B. D. "Solid polymer electrolyte membranes for olefin/paraffin separation", *Polymeric Materials Science and Engineering*, v. 77, pp. 269-270, 1997b.

PINNAU, I., TOY, L. G. "Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation", *Journal of Membrane Science*, v. 184, pp. 39-48, 2001.

PINNAU, I., HE, Z. "Pure- and mixed-gas permeation properties of polydimethylsiloxane for hydrocarbon/methane and hydrocarbon/hydrogen separation", *Journal of Membrane Science*, v. 244, pp. 227-233, 2004.

PUISO, J., PROSYCEVAS, I., GUOBIEN, A., TAMULEVICIUS, S. "Plasmonic properties of silver in polymer", *Materials Science and Engineering B*, v. 149, pp. 230 - 236, 2008.

ROGERS, C. E., "Permeability and Chemical Resistance". In: *Engineering Design for Plastics*, 2nd edition, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA, 1968.

ROUCOUX, A., SCHULZ, J. R., PATIN, H. "Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts?", *Chemical Reviews*, v. 102, pp. 3757-3778, 2002.

RYU, J. H., LEE, H., KIM, Y. J., KANG, Y. S., KIM, H. S. “Facilitated olefin transport by olefin coordination to silver ions in a dry cellulose acetate membrane”, *Chemistry A European Journal*, v. 7, pp. 1525-1529, 2001.

SHI, Y., BURNS, C. M., FENG, X. “Poly(dimethyl siloxane) thin film composite membranes for propylene separation from nitrogen”, *Journal of Membrane Science*, v. 282, pp. 115-123, 2006.

SILVA, M. A. *Preparação de Membranas de Transporte Facilitado e Caracterização por RMN*. Dissertação de mestrado, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

SILVA, A. M. B., ARAÚJO, C. B., SILVA, S. S., GALEMBECK, A. “Silver nanoparticle in situ growth within crosslinked poly(ester-co-styrene) induced by UV irradiation: aggregation control with exposure time”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 68, pp. 729-733, 2007.

SILVERT, P., HERRERA-URBINA, R., DUVAUCHELLE, N., VIJAYAKRISHNAN, V., ELHSSISEN, K., T. “Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1—Synthesis and characterization”, *Journal of Materials Chemistry*, v. 6, pp. 573 - 577, 1996.

SLISTAN-GRIJALVA, A., HERRERA-URBINA, R., RIVAS-SILVA, J. F., BORJA, M. A., CASTILLÓN-BARRAZA, F. F., POSADA-AMARILLAS, A. “Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol”, *Physica E*, v. 7, pp. 107 - 112, 2005.

STAUDT-BICKEL, C., KOROS, W. J. “Olefin/paraffin gas separations with 6FDA-based polyimide membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 170, pp. 205-214, 2000.

STERN, S. A. “Polymers for gas separation: The next decade”, *Journal of Membrane Science*, v. 94, pp. 1-65, 1994.

SUN, Y., MAYERS, B., HERRICKS, T., XIA, Y. "Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence", *Nano Letters*, v. 3, pp. 955-180, 2003.

SUNDERRAJAN, S., FREEMAN, B. D., HALL, C. K., PINNAU, I. "Propane and propylene sorption in solid polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and silver salts", *Journal of Membrane Science*, v. 182, pp. 1-12, 2001.

SUTHANTHIRARAJ, S. A., KUMAR, R., PAUL, B. J. "FT-IR spectroscopic investigation of ionic interactions in PPG 4000: AgCF(3)SO(3) polymer electrolyte", *Spectrochimica Acta Part A*, In Press, 2008.

SRIDHAR, S., KHAN, A. A. "Simulation studies for the separation of propylene and propane by ethylcellulose membrane", *Journal of Membrane Science*, v. 159, pp. 209-219, 1999.

TANAKA, K., TAGUCHI, A., HAO, J., KITA, H., OKAMOTO, K. "Permeation and separation properties of polyimide membranes to olefins and paraffins", *Journal of Membrane Science*, v. 121, pp. 197-207, 1996.

THURY, P. O. *Separação da Mistura Propano-Propeno por Permeação através de Membranas de Polietileno*. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1970.

TORRE, A. P. B. *Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Hexacionoferrato de Cobre e sua Aplicação em Biossensores de Glicose e Eletrodos Eletrocromáticos*. Dissertação de Mestrado, IQ/USP, São Paulo, SP, Brasil, 2007.

TSUCHIDA, E., NISHIDE, H., OHYANAGI, M., KAWAKAMI, H. "Facilitated transport of molecular oxygen in the membranes of polymer-coordinated cobalt schiff base complexes", *Macromolecules*, v. 20, pp. 1907-1912, 1987.

TSUJI, M., NISHIZAWA, Y., MATSUMOTO, K., KUBOKAWA, M., MIYAMAE, N., TSUJI, T. "Effects of chain length of polyvinylpyrrolidone for the synthesis of silver nanostructures by a microwave-polyol method", *Materials Letters*, v. 60, pp. 834-838, 2006.

WAY, J. D., NOBLE, R. D. "Facilitated Transport". In: HO, W. S. W., SIRKAR, K. K. (eds). *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 833-866, 1992.

WEN, T. C., LUO, S. S., YAN, S. S. "Ionic conductivity of polymer electrolytes derived from various diisocyanate-based waterborne polyurethanes", *Polymer*, v. 41(18), pp. 6755-6764, 2000.

WILHELM, C., RIVATON, A., GARDETTE, J. L. "Infrared analysis of the photochemical behavior of segmented polyurethanes", *Polymer*, v. 39(5), pp. 1223-1232, 1998.

YANG, R. T., HUANG, H. Y., PADIN, J. "Comparison of π -complexation of ethylene and carbon monoxide with Cu^+ e Ag^+ ", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, pp. 2720-2725, 1999.

YOON, Y., WON, J., KANG, Y. S. "Polymer electrolyte membranes containing silver ion for facilitated olefin transport", *Macromolecules*, v. 33, pp. 3185-3186, 2000.

YOSHINO, M., NAKAMURA, S., KITA, H., OKAMOTO, K., TANIHARA, N., KUSUKI, Y. "Olefin/paraffin separation performance of asymmetric hollow fiber membrane of 6fda/bpda-ddbt copolyimide", *Journal of Membrane Science*, v. 212, pp. 13-27, 2003.

APÊNDICE A – SÍNTESE DE NPS

Este apêndice apresenta a metodologia experimental empregada no preparo de nanopartículas de prata (NPs) em meio líquido (aquoso e orgânico) e a incorporação das nanopartículas no polímero. A síntese de NPs em meio aquoso foi desenvolvida no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) da Universidade de São Paulo. A síntese das NPs em meio orgânico e posterior incorporação na matriz polimérica foi conduzida no Laboratório de Processos com Membranas da UFRJ.

Análises empregadas para caracterização das Nps

Espectrofotometria eletrônica: os espectros de absorção na região UV-Vis foram obtidos no espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo 8453A, utilizando-se cubetas de quartzo com caminho ótico de 1cm. Para as amostras sólidas, foi utilizado o espectrofotômetro de fibra ótica (Field Spec) da marca Analytical Spectral Devices (ASD).

Microscopia eletrônica: as análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico com emissão de campo JEOL 7200, operando a 6 kV de tensão de aceleração.

Espalhamento dinâmico de luz: os histogramas de distribuição de tamanho das partículas foram obtidos em um equipamento de medida de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) modelo Nanotracc 252 da Microtracc.

Síntese de nanopartículas de prata em meio aquoso

A síntese de NPs em meio aquoso foi realizada pela redução química dos íons prata, utilizando o sal nitrato de prata (AgNO_3) como precursor. A redução foi promovida pelo agente redutor borohidreto de sódio (NaBH_4) na presença de citrato de sódio. Os íons citrato, por possuírem grupos com cargas negativas, atuam como estabilizantes no processo de agregação das nanopartículas formadas. Na síntese, 100 mL de uma solução aquosa de AgNO_3 1,2 mM foi aquecida até próximo a ebulição sob agitação. Adicionou-se 2 mL de uma solução 1% de citrato de sódio com simultâneo aumento da velocidade de agitação. O aquecimento foi interrompido e adicionou-se rapidamente 10 μL de uma solução de NaBH_4 0,1M com agitação por aproximadamente 1 minuto. Esta solução foi resfriada com água corrente a temperatura ambiente. No instante que foi adicionado o NaBH_4 , a solução tornou-se amarelo claro ficando mais intenso após alguns minutos. A mudança de coloração é um indício da presença de NPs, sendo posteriormente comprovada por análises de espectrofotometria UV-Vis e microscopia eletrônica de transmissão.

Síntese de nanopartículas de prata em meio orgânico

Esta etapa do trabalho consistiu em reduzir o íon prata (AgNO_3) em meio orgânico para a posterior incorporação das NPs na matriz do poliuretano (PU-1). As NPs sintetizadas em meio orgânico (Np_Lqsn), fornecidas por um grupo de pesquisadores do LQSN, foram incorporadas à matriz polimérica e caracterizadas quanto as suas propriedades de transporte. Detalhes do processo do preparo dessas nanopartículas foram mantidos em sigilo por se encontrarem em processo de patente. Em geral, a metodologia de síntese baseia-se na redução do íon prata por ação de radiação ultravioleta na presença do polímero PVP que atua como agente estabilizante. Diversas tentativas foram feitas com o objetivo de obter NPs em meio orgânico e serão relatadas apenas aquelas que forneceram resultados mais interessantes.

Foram utilizados os seguintes materiais para a síntese das nanopartículas: sal nitrato de prata (AgNO_3), N-N-dimetilformamida (DMF), etanol e n-hexano, todos adquiridos da

Vetec e o polímero poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP, Mm=10.000 Da) adquirido da Sigma Aldrich. Todos os reagentes são de grau analítico e foram utilizados sem purificação prévia.

As concentrações de íons prata, tipo de solvente e relação mássica estabilizante/AgNO₃, juntamente com a sigla para identificação de cada síntese, estão mostrados na Tabela A.1 a seguir.

Tabela A.1. Nomenclatura e características das nanopartículas sintetizadas.

Nanopartículas de prata	Solvente	Razão mássica PVP/AgNO ₃ (m/m)	Concentração de íons Ag ⁺ (mol/L)
Np_L1	H ₂ O/Etanol/n-Hexano	16:1	9,8x10 ⁻³
Np_L2	Etanol/n-Hexano	16:1	8,2x10 ⁻³
Np_L3	DMF	13:1	1,8x10 ⁻²
Np_L4	DMF	1,5:1	6,8x10 ⁻²

Para a síntese das NPs apresentadas na Tabela A.1, o PVP era solubilizado no solvente e uma solução contendo os íons prata era adicionada à solução contendo o PVP. Esta mistura era intensamente agitada durante 30 minutos e então submetida à irradiação ultravioleta em uma capela, com agitação moderada. A solução era então irradiada com luz UV-C (~9 mW/cm²) por um período de 12 horas. O primeiro indicativo da formação de NPs foi a mudança de coloração em todas as soluções após o tempo de irradiação, também confirmada por análises de espectrofotometria no UV-Vis.

Para as nanopartículas Np_L1, o solvente utilizado na síntese foi água microfiltrada. Após a formação das nanopartículas, observadas em análises de espectrofotometria de UV-Vis, esta solução foi submetida à evaporação do solvente por rota-vapor, lavada duas vezes com etanol e por fim, as nanopartículas de prata estabilizadas por PVP, foram precipitadas por n-hexano. O precipitado foi coletado e deixado secar em estufa à 60° C durante 24 horas.

Na síntese das nanopartículas Np_L2, o solvente utilizado foi o etanol, e o processo de evaporação, precipitação e secagem foi conduzido conforme descrito para as nanopartículas Np_L1.

Os solventes mais comumente utilizados para a solubilização do poliuretano são o tetrahydrofurano (THF) e DMF. Optou-se por utilizar o solvente DMF uma vez que tanto o polímero utilizado, como o estabilizante (PVP) são solúvel neste solvente. Desta forma, tanto o PU como as nanopartículas podem ser solubilizadas.

Algumas vantagens foram obtidas utilizando o solvente DMF, pois além de ser o próprio solvente do poliuretano, o DMF pode agir como agente redutor (Pastoriza-Santos *et al.*, 2000). Para as nanopartículas Np_L3 e Np_L4, observou-se a instantânea mudança de coloração de amarelo intenso da solução (DMF e PVP) para marrom avermelhado quando a solução contendo os íons prata foi adicionada. Após agitação, uma amostra foi analisada no UV-Vis e foi verificada a presença de NPs. A solução foi, então, submetida à irradiação ultravioleta e a coloração ficou ainda mais intensa. Estas soluções foram coletadas em frascos de vidro e armazenadas na geladeira até serem usadas para a formação dos filmes de PU.

Incorporação das nanopartículas de prata no poliuretano

As NPs sintetizadas pelos métodos descritos anteriormente, foram incorporadas no polímero PU-1 por duas maneiras: (i) solubilização das nanopartículas no solvente do polímero e posterior mistura na solução polimérica (Np_L1, Np_L2 e Np_Lqsn); (ii) solubilização do polímero na solução contendo as nanopartículas (Np_L3 e Np_L4). Para a membrana MNp_Lqsn foram solubilizadas 150mg do composto contendo as nanopartículas Np_Lqsn, fornecidas pelos pesquisadores da USP, em uma solução contendo 1,5 g de PU-1.

As soluções foram bem homogeneizadas, espalhadas em placa de Teflon[®] e submetidas à evaporação forçada do solvente com ar a temperatura ambiente durante três

dias. Para eliminação do solvente residual, as membranas foram colocada em estufa à vácuo a temperatura de 60° C durante 24 horas.

A concentração final de prata e a relação mássica PU/PVP em cada membrana estão apresentadas na Tabela A.2.

Tabela A.2. Nomenclatura e características das nanopartículas sintetizadas.

Membrana	Concentração de Ag em relação ao PU-1 (% m/m)	Razão PU-1/PVP (m/m)
MNp_L1	0,7	6:1
MNp_L2	6,0	0,6:1
MNp_L3	4,5	1:1
MNp_L4	7,0	8:1

A membrana MNp_L2 ficou muito espessa com aspecto frágil e quebradiço devido, principalmente, a elevada quantidade de PVP utilizado. Estas características são inerentes a polímeros vítreos, que é o caso do PVP.

Com exceção desta membrana, todas as outras foram submetidas a testes de permeabilidade, cujo procedimento experimental está descrito no Capítulo 3.

APÊNDICE B – MEMBRANAS TIPO FIBRA OCA

Este apêndice apresenta a metodologia e resultados obtidos na obtenção de membranas tipo fibra oca. A técnica utilizada para a formação de membranas anisotrópicas, na forma de fibras ocas, é a extrusão simultânea de duas soluções poliméricas, onde a natureza dos polímeros empregados permite conferir propriedades distintas necessárias para o suporte poroso e para a pele densa, bem com a adesão entre as diferentes camadas (PEREIRA, 1999; DUARTE, 2003; CARVALHO, 2005). Estas membranas apresentam elevada relação área/volume sendo, portanto, mais adequadas para a aplicação industrial.

Preparo das soluções poliméricas

Solução Polimérica do Suporte:

A solução polimérica do suporte foi preparada com os seguintes compostos: poli(éter sulfona) (PES), adquirido da BASF; poli(vinil pirrolidona) (PVP), tipo K90, usado como aditivo, adquirido da Fluka; solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) adquirido da Vetec. O PES é um polímero vítreo que apresenta boa resistência mecânica, adequado para ser usado como suporte para a pele. O PVP é um polímero hidrofílico bastante miscível em solventes orgânicos e é utilizado como aditivo de alta massa molar, sendo grande parte deste removido da matriz polimérica nas etapas de tratamento posteriores à precipitação. Com a adição de PVP na solução, espera-se elevada interconectividade dos poros da subcamada da membrana, o que confere baixa resistência ao transporte e, por consequência, elevados valores de permeabilidade.

A solução polimérica foi preparada com composição PES/PVP/NMP (20/7/73 %) (m/m) por agitação mecânica e aquecimento a 60°C, devido às elevadas viscosidades apresentadas pelas mesmas. O aditivo PVP foi adicionado somente após dissolução completa do PES. A solução foi mantida em repouso por 24 horas para a eliminação das bolhas de ar formadas durante a agitação.

Solução Polimérica da Pele:

A solução polimérica da pele foi preparada através da solubilização do polímero poliuretano (PU-1), fornecido pela Basf, em THF, adquirido da Vetec, na concentração de 10% (m/m). A solubilização foi realizada através de agitação mecânica à temperatura ambiente.

Os polímeros utilizados para o preparo das soluções do suporte e da pele foram previamente secos em estufa a 60°C por, no mínimo, 24 horas. Os reagentes, os quais apresentam grau de pureza analítico, foram utilizados sem tratamento prévio. As fórmulas estruturais dos componentes empregados no preparo das soluções poliméricas estão apresentadas na Figura B.1.

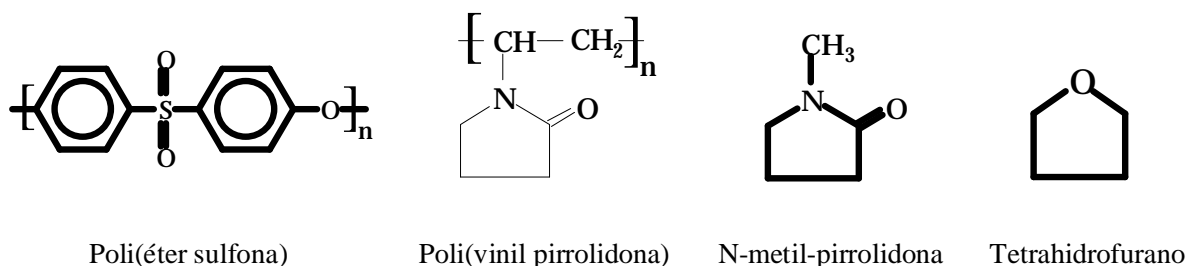


Figura B.1. Fórmulas estruturais dos componentes utilizados nas soluções poliméricas

Preparo das membranas do tipo fibra oca

O equipamento de fiação e a extrusora tripla utilizados para o preparo das fibras ocas são representadas esquematicamente na Figura B.2. As membranas do tipo fibra oca foram preparadas por extrusão simultânea das soluções do suporte (A) e da pele (B). A extrusora apresenta três orifícios: um para escoamento do líquido interno (diâmetro externo

de 0,7 mm); outro para escoamento da solução polimérica do suporte (diâmetro externo de 1,6 mm); e outro para escoamento da solução polimérica da pele (diâmetro interno de 2,5 mm).

As soluções poliméricas foram armazenadas em tanques de alimentação, sendo bombeadas em direção à extrusora através de pressurização com ar comprimido seco. O escoamento do líquido interno foi conduzido por uma bomba de engrenagens. A natureza e concentração deste líquido precipitante é um parâmetro fundamental na transferência de massa durante a formação da membrana, exercendo influência direta na sua morfologia.

Após passagem pela extrusora, as soluções poliméricas e o líquido interno percorrem uma determinada distância antes da imersão no banho de precipitação. A distância entre a saída da extrusora e o banho de precipitação permite controlar o tempo de exposição do filme duplo ao ar atmosférico, tendo como consequência, diferentes morfologias das membranas.

Após a precipitação, as fibras formadas foram conduzidas, através de um sistema de roldanas, até um recipiente com água filtrada, onde parte do solvente é removido. Para a remoção total do solvente, as membranas foram transferidas para um banho de água a 60°C durante 24 horas. O processo de secagem das membranas inclui a etapa de troca de solventes. O objetivo dessa técnica é evitar o colapso dos poros devido à alta tensão superficial da água. As fibras foram transferidas do banho de água para um banho de etanol, onde permaneceram por três horas, sendo em seguida transferidas para um banho de n-hexano (menor tensão superficial), ficando imersas por mais 3 horas. Finalmente, a secagem das membranas foi realizada a atmosfera ambiente.

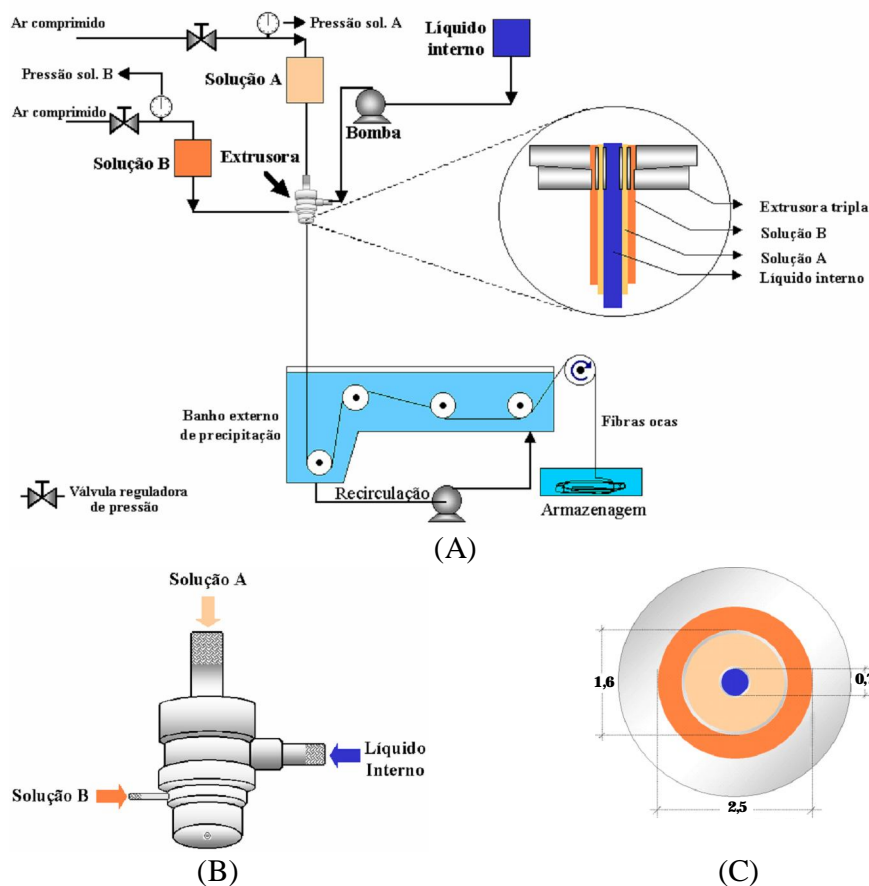


Figura B.2. Representação esquemática do equipamento de fiação (a), da extrusora tripla (b) e da seção transversal da extrusora (c) (CARVALHO, 2005).

A vazão mássica da solução do suporte e a vazão volumétrica do líquido interno (água) foram ajustadas de modo a permitir condições estáveis de fiação. A pressão da solução da pele foi mantida abaixo do limite detectável pelo manômetro (<5psi), sendo que uma pressão superior resultou na formação de uma camada muito espessa, característica indesejável na obtenção das fibras. Foi utilizada água como líquido interno e banho externo de precipitação. Todas as membranas foram preparadas à temperatura ambiente.

Morfologia das membranas do tipo fibra oca

A morfologia das membranas produzidas foi avaliada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde o equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico

da marca JEOL, modelo JSM 5300, equipado com analisador de imagens (Zeiss). As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido (para evitar deformações da seção transversal), fixadas em um suporte, e então recobertas com uma camada de ouro de ≈ 300 Å, através de uma câmara de metalização (JEOL, modelo JFC-1500).

As regiões das membranas investigadas foram a superfície externa (SE) e a seção transversal (ST), sendo esta última em duas escalas de amplitude para melhor visualização da interface pele/suporte.

As membranas do tipo fibra oca foram preparadas variando a distância entre a extrusora e o banho de precipitação. Para as fibras ocas de camada simples, sem a presença da solução da pele, a morfologia obtida está associada, principalmente, à absorção de vapor de não-solvente (água) do ambiente pelas camadas externas do filme polimérico. Quando a fibra oca é de camada dupla, a morfologia está associada, principalmente, ao processo de evaporação do solvente (THF) presente na solução da pele.

O sentido dos fluxos de solvente e não-solvente durante o processo de precipitação e formação da fibra estão representados esquematicamente na Figura B.3.

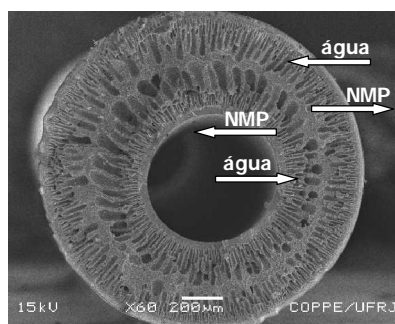


Figura B.3. Sentido dos fluxos de solvente e não-solvente na formação das fibras ocas preparadas sem a solução da pele.

Na Figura B.4 estão apresentadas as fotomicrografias das fibras ocas produzidas apenas com a solução do suporte.

As fibras ocas integrais apresentadas na Figura B.4 apresentam estrutura anisotrópica com presença de poros na superfície (Figura B.4 A). Na Figura B.4 C e D, observa-se a presença de macrovazios e uma região mais densificada próxima à superfície externa, respectivamente. Nota-se também na Figura B.4 C a expansão dos macrovazios ocorrendo nos dois sentidos de fluxo do não-solvente, provavelmente devido a precipitação instantânea resultante da forte interação entre a água e o solvente NMP.

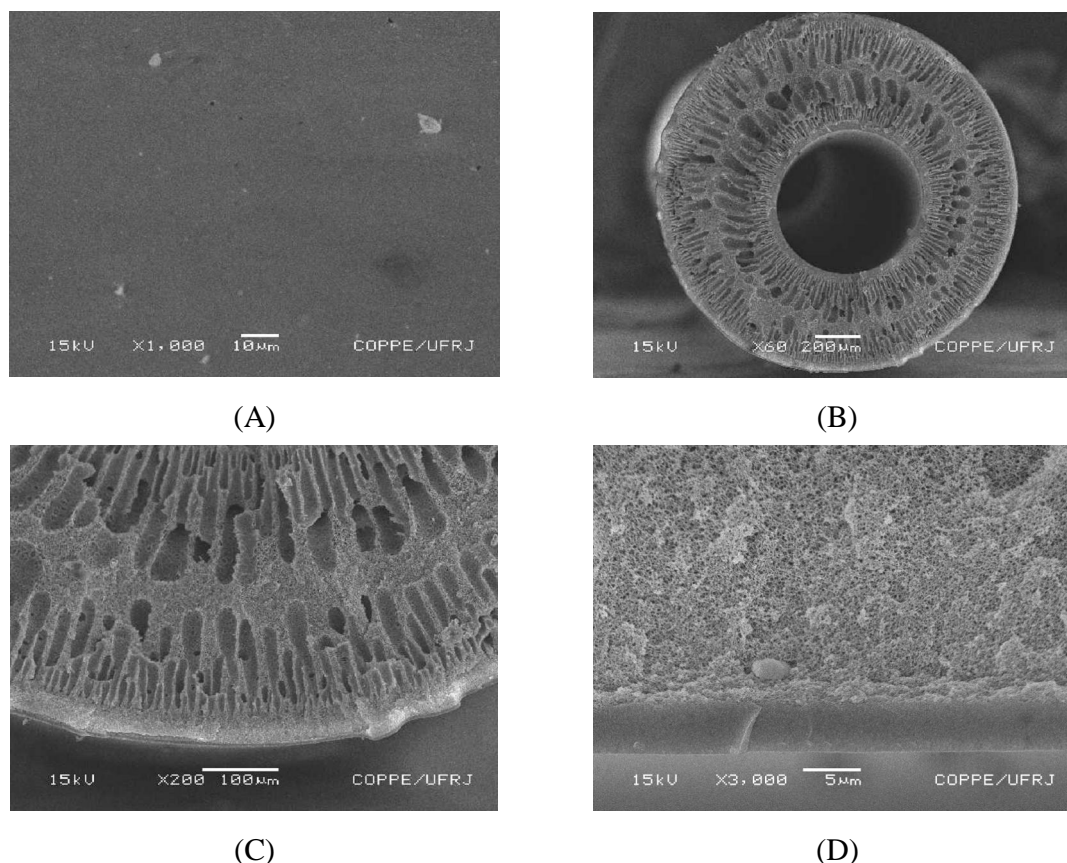


Figura B.4. Fotomicrografias das fibras ocas produzidas com a solução polimérica do suporte. Distância extrusora-banho=4cm. (A) superfície externa; (B) seção transversal; (C) detalhe da seção transversal e (D) seção transversal próxima à superfície externa.

Para as fibras ocas de camada dupla ocorre a transferência de massa entre as duas soluções poliméricas resultando em um fator adicional na complexidade dos fenômenos envolvidos. O sentido dos fluxos de solvente e não-solvente durante o processo de formação das membranas de camada dupla estão representados esquematicamente na

Figura B.5. A relação entre esses fluxos define a velocidade e o mecanismo de precipitação das camadas internas e externas da membrana.

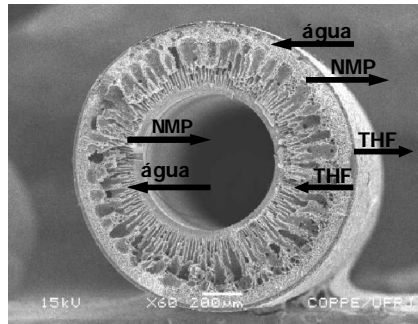
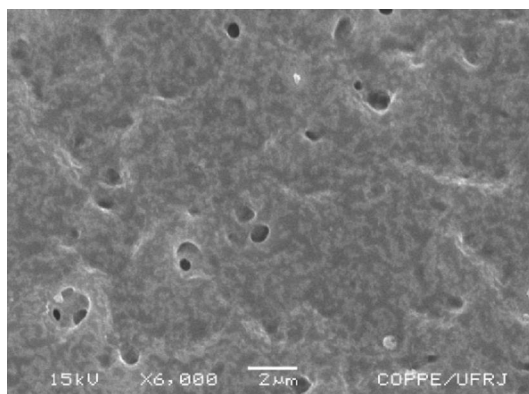


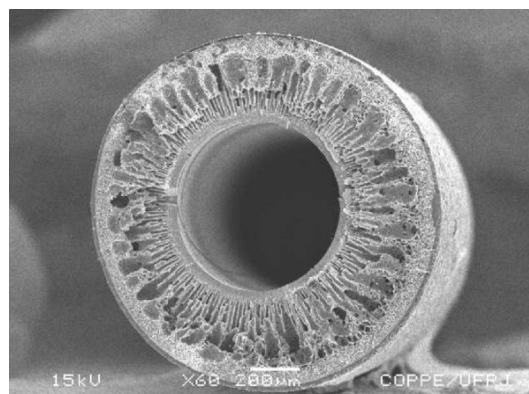
Figura B.5. Sentido dos fluxos de solvente e não-solvente na formação das fibras ocas preparadas por extrusão simultânea de duas soluções poliméricas.

Na Figura B.6 podem ser observadas as micrografias das fibras ocas obtidas para a condição de distância extrusora-banho de 22,5 cm. Observa-se na Figura B.6 A, a formação de poros na superfície com diâmetros na ordem de 0,1 μm . Estes defeitos são indesejáveis, uma vez que comprometem a seletividade das membranas. Na Figura B.6 B e C pode-se observar a expansão dos macroporos ocorrendo somente a partir da interface interna, possivelmente devido à resistência a transferência de massa imposta pela pele. Na Figura B.6 C e D é possível observar uma boa aderência entre a pele e o suporte, resultante, possivelmente, da estabilização das regiões próximas à interface entre as soluções. Segundo PEREIRA (1999), a aderência entre as duas camadas pode ser prejudicada se a entrada de não-solvente na solução do suporte for muito acentuada, favorecendo uma instabilidade das regiões próximas à interface entre as soluções, resultante da diferença na velocidade de precipitação das diferentes camadas.

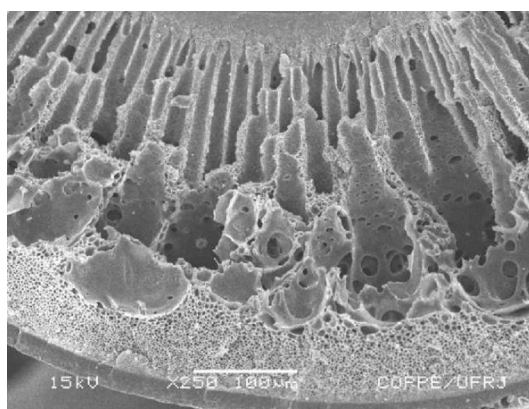
O aumento da distância extrusora-banho pode proporcionar os seguintes efeitos: intensificação da transferência de massa entre as duas soluções e a evaporação do solvente volátil da pele; favorecimento da precipitação das camadas internas, promovida pelo contato entre o líquido interno e a solução do suporte; intensificação do fluxo de solvente da solução do suporte em direção à solução da pele.



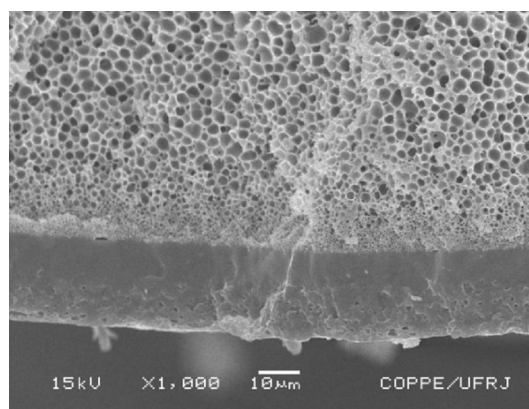
(A)



(B)



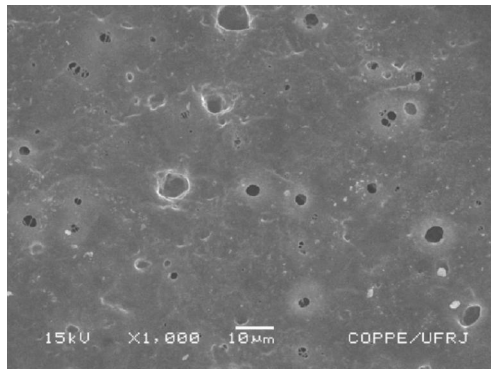
(C)



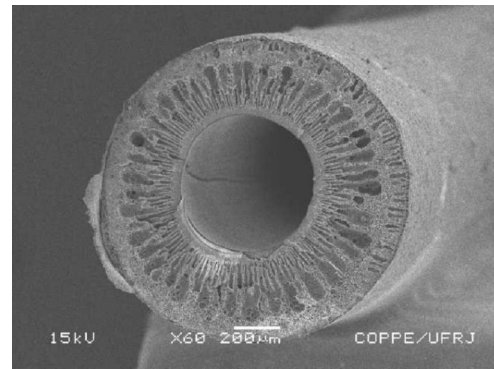
(D)

Figura B.6. Fotomicrografias das fibras ocas produzidas a partir da extrusão simultânea das soluções de PU/THF (10 %m/m) e de PES/PVP/NMP (20/7/73 %m/m). Distância extrusora-banho = 22,5 cm. (A) superfície externa; (B) seção transversal; (C) detalhe da seção transversal e (D) seção transversal próximo à superfície externa.

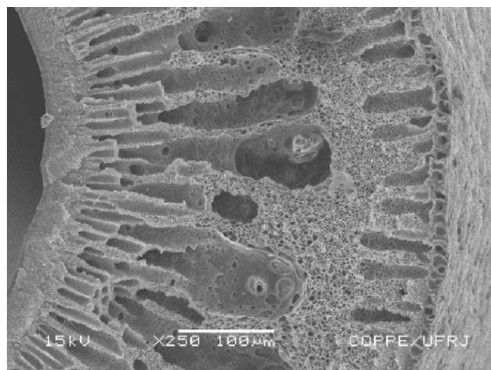
Na Figura B.7 podem ser observadas as micrografias das fibras ocas obtidas para a condição de distância extrusora-banho de 41 cm. Pode-se observar nas micrografias da Figura B.7 C e D, a formação de macroporos a partir do lado externo da fibra, devido, provavelmente, a transferência de massa do solvente NMP da solução do suporte para a solução da pele. A presença de poros na superfície também foi evidenciada (Figura B.7 A).



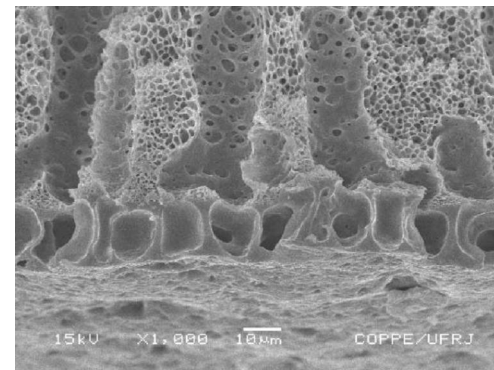
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura B.7. Fotomicrografias das fibras ocas produzidas a partir da extrusão simultânea das soluções de PU/THF (10 %m/m) e de PES/PVP/NMP (20/7/73 %m/m). Distância extrusora-banho = 41 cm. (A) superfície externa; (B) seção transversal; (C) detalhe da seção transversal e (D) seção transversal próximo à superfície externa.

A formação de macrovazios na região da pele é mais acentuada quando a distância extrusora-banho aumenta para 47 cm, como observado nas micrografias da Figura B.8. Este efeito pode ser ocasionado pela maior diluição da solução da camada da pele ocasionada pela entrada do solvente NMP. A maior distância extrusora-banho favoreceu a densificação da camada externa, uma vez que o tempo de evaporação do solvente foi maior, resultando em menor formação de poros na superfície da fibra.

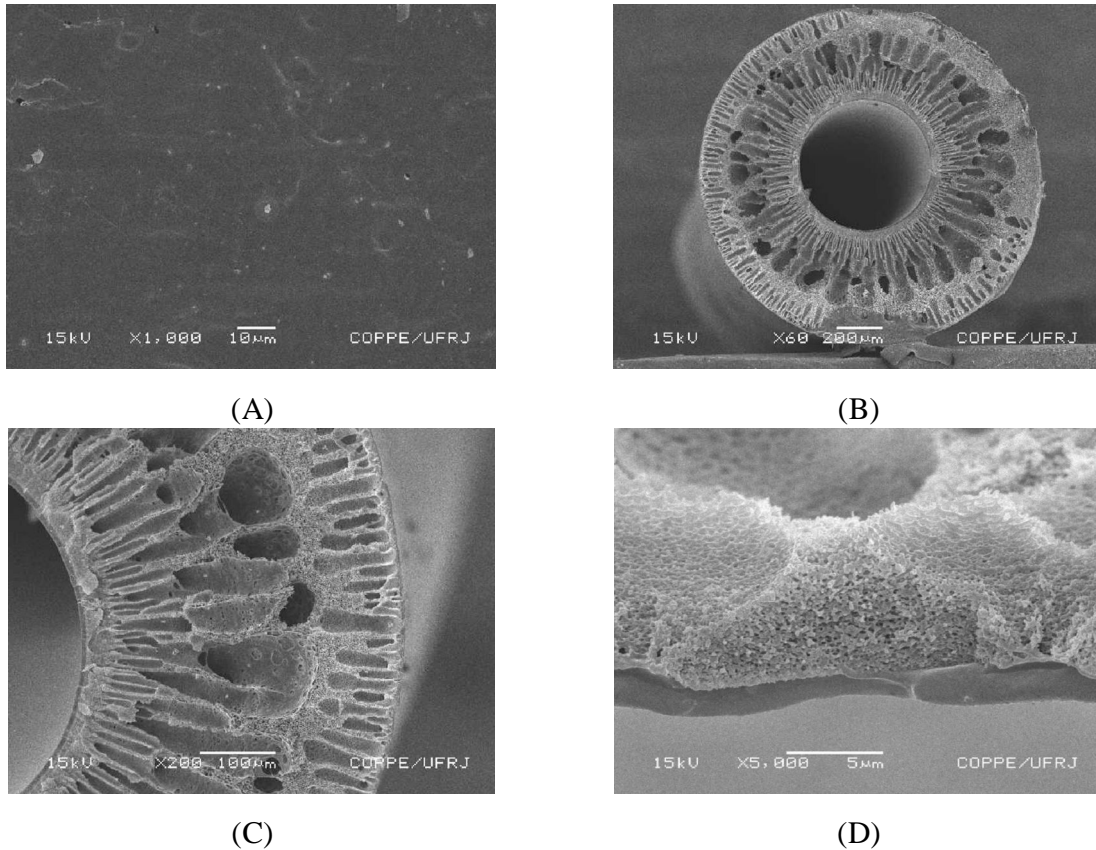


Figura B.8. Fotomicrografias das fibras ocas produzidas a partir da extrusão simultânea das soluções de PU/THF (10 %m/m) e de PES/PVP/NMP (20/7/73 %m/m). Distância extrusora-banho = 47 cm. (A) superfície externa; (B) seção transversal; (C) detalhe da seção transversal e (D) seção transversal próximo à superfície externa.

Estes resultados demonstram que é possível obter uma membrana de fibra oca com boa adesão entre o suporte e a pele a partir das soluções poliméricas utilizadas. Maiores investigações são necessárias para se obter características como menor espessura e ausência de defeitos da pele. Pelos resultados obtidos, estas características podem ser obtidas aprimorando-se as condições de fiação, como por exemplo, a distância extrusora-banho.

ANEXO 1

Siglas e nomenclaturas de polímeros e sais citados no Capítulo 3

Sigla	Nomenclatura
PPO	poli(óxido de fenileno)
PI	poli(imida)
PU	Poliuretano
EC	Etilcelulose
POZ	poli(2-etil-2-oxazolina)
PVP	poli(vinil pirrolidona)
PEP	poli(ftalato de etileno)
AC	acetato de celulose
POE	poli(óxido de etileno)
PHMV	poli(hexametileno de vinileno)
Pebax® 2533	poli(éter-b-amida)
Herchlor®	poli(epicloroidrina)
Parel® 58	poli(óxido de propileno-éter alilglicidila)
PA12-PTMO	poli(amida 12- óxido de tetrametileno)
AgNO ₃	nitrato de prata
AgCF ₃ SO ₃	trifluorometano sulfonato de prata (triflato de prata)
AgSbF ₆	hexafluorantimonato de prata
AgAsF ₆	hexafluoroarsenato de prata
AgPF ₆	hexafluorofosfato de prata
AgBF ₄	tetrafluoroborato de prata
CoBr ₂	brometo de cobalto II
Cu(CF ₃ SO ₃) ₂	triflato de cobre (II)
ZnBr ₂	brometo de zinco
BiCl ₃	cloreto de bismuto (III)